

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**NANOHİDROTALSİT KARARLI RUTENYUM NANOKÜMELERİ: SENTEZİ,  
TANIMLANMASI VE LİGNİN MODEL BİLEŞİKLERİNİN OKSİDASYON  
TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İsmail Burak BAĞUÇ  
DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

VAN-2017

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**NANOİDROTALSİT KARARLI RUTENYUM NANOKÜMELERİ: SENTEZİ,  
TANIMLANMASI VE LİGNİN MODEL BİLEŞİKLERİNİN OKSİDASYON  
TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İsmail Burak BAĞUÇ

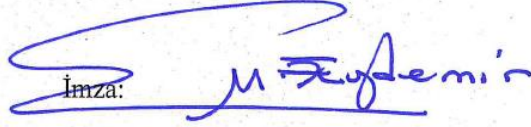
Bu çalışma TÜBİTAK tarafından **115Z071** No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2017

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında, İsmail Burak BAĞUÇ tarafından sunulan “Nanohidrotalsit Kararlı Rutenyum Nanokümleri: Sentezi, Tanımlanması ve Lignin Model Bileşiklerinin Oksidasyon Tepkimelerindeki Katalitik Performansı” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 28/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Murat AYDEMİR

İmza: 

Üye: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza: 

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~29.../12../2017~~ tarih ve ~~2017/59...T~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza:   
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

  
İsmail Burak BAĞUÇ



## ÖZET

### NANOHİDROTALSİT KARARLI RUTENYUM NANOKÜMELERİ: SENTEZİ, TANIMLANMASI VE LİGNİN MODEL BİLEŞİKLERİNİN OKSİDASYON TEPKİMELERİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSI

BAĞUÇ, İsmail Burak  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN  
Aralık 2017, 43 sayfa

Burada, lignin model bileşiklerinin oksidatif değerlendirilmesinde verimli çalışan yeni bir heterojen katalizör sistemi tanımlanmaktadır. Hidrotalsit (*n*-HT; Mg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>) destekli Ru(0) nanopartikülleri (Ru/*n*-HT) bu yeni heterojen katalizör sisteminde [Ru(OH<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> anyonları ile *n*-HT yapısındaki CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anyonlarının iyon değiştirme yöntemiyle ve oda sıcaklığında su içerisinde sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) ile indirgenmesiyle olmuştur. Ru/*n*-HT'nin karakterizasyonu çeşitli spektroskopik kombinasyonlarla yapıldı ve sonuçlarının toplamı *n*-HT yapısının yüzeyinde ortalama çapı 3.2 ± 0.9 nm olan iyi dağılmış rutenyum(0) nanoparçacıklarının oluştuğunu ortaya koydu. Ru/*n*-HT'nin etkinlik, seçicilik ve stabilite açısından katalitik performansı, lignin'in sırasıyla işlevsel grupları olan fenil ve fenolik olmayan propil yan zincirini taklit etmek için kullanılan önemli lignin modeli bileşiklerinden olan sinnamil, veratril ve vanilil alkollerin aerobik oksidasyonunda test edildi. Ru/*n*-HT nanokatalizörünün, yüksek seçicilikte ve hafif reaksiyon koşullarında bu katalitik dönüşümlerde neredeyse tamamen dönüşüm sağladığı görüldü (3 bar ilk O<sub>2</sub> basıncında 373 K sıcaklıkta).

**Anahtar kelimeler:** Hidrotalsit, Lignin, Nanokümelere, Oksidasyon, Rutenyum.



## ABSTRACT

### NANO HYDROTHALCİTE DETERMİNEĞ RUTENİUM NANOCLUSTERS: SYNTHESIS, DEFINITION AND CATALYTIC PERFORMANCE IN OXIDATION REACTIONS OF LİGİN MODEL COMPOUNDS

BAGUÇ, İsmail Burak  
M. Sc. Thesis, Department of Chemistry  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKİRAN  
December 2017, 43 pages

This new heterogeneous catalyst system comprised of nano-sized hydrotalcite (*n*-HT; Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>) supported ruthenium(0) nanoparticles (Ru/*n*-HT) was prepared by ion-exchange of [Ru(OH<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> anions with the extraframework CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anions of *n*-HT followed by their borohydride reduction (NaBH<sub>4</sub>) in water at room temperature. The characterization of Ru/*n*-HT was done by the combination of various spectroscopic and the sum of their results revealed that the formation of well-dispersed ruthenium(0) nanoparticles with a mean diameter of 3.2 ± 0.9 nm on the surface of *n*-HT structure. The catalytic performance of Ru/*n*-HT in terms of activity, selectivity and stability was tested in the aerobic oxidation of cinnamyl, veratryl and vanillyl alcohols, which are important lignin model compounds used to mimic the propyl side chain, the phenolic and non-phenolic, respectively functional groups of lignin. We found that Ru/*n*-HT nanocatalyst displays remarkable activity at high selectivity and almost complete conversion in these catalytic transformations under mild reaction conditions (at 373 K under 3 bar initial O<sub>2</sub> pressure).

**Keywords:** Hidrotalsit, Lignin, Nanoparticles, Oxidation, Rutenium.





## ÖN SÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca engin bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN' a;

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, fikir ve yardımları ile desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN, Doç. Dr. Murat RAKAP ve Yrd. Doç. Dr. Metin ÇELEBİ' ye;

Ayrıca danışman hocam Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN tarafından yönetilen NanoMatCat Araştırma Grubu'ndaki çalışma arkadaşlarıma;

Son olarak tüm hayatım boyunca yanımda olan, beni destekleyen, bana her zaman inanan ve güvenen canım annem, babam ve kardeşlerime teşekkürü borç bilirim.

2017

İsmail Burak BAĞUÇ



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ligninin biyosentezi .....	2
1.2. Ligninin tanımlanması.....	3
1.3. Ligninin yakıt ve kimyasallara dönüşümü .....	4
1.3.1. Elektrokataliz.....	6
1.3.2. Biyokataliz.....	7
1.3.3. Homojen kataliz.....	8
1.3.4. Heterojen kataliz.....	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
2.1. Materyaller.....	13
2.1.1. Kimyasallar.....	13
2.1.2. Cihazlar.....	13
2.2. Yöntem .....	14
2.2.1. Nanohidrotalsit sentezi .....	14
2.2.2. Nano hidrotalsit destekli rutenyum nanoparçacıklarının Hazırlanması .....	14
2.2.3. Lignin model bileşiklerinin Ru/n-HT katalizörü ile katalize edilmiş aerobik oksidasyonu .....	15
3. BULGULAR .....	16
3.1. Kontrol çalışmaları .....	27
3.2. Optimize tepkime koşulları .....	28
3.3. Optimize tepkime koşullar altında sinnamil vanilil ve veratril alkollerin	

	<b>Sayfa</b>
Ru/ <i>n</i> -HT katalizörü eşliğinde aerobik oksidasyonu.....	32
3.4. Ru/ <i>n</i> -HT nanokatalizörünün sennamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda yeniden kullanılabilirliği.....	33
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	36
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	42



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılan heterojen katalizörler, tepkime koşulları ve sağladıkları yüzdelik dönüşümler .....	12
Çizelge 2.1. Veratril alkol aerobik oksidasyonu için katalizör yokluğunda dönüşüm ve seçicilik (1) ve katalizör varlığında çeşitli dönüşüm ve seçicilik değerleri (2-13).....	28





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Lignoselülozik malzeme içerisinde ligninin konumunun ve yapısının şematize gösterimi .....	2
Şekil 1.2. Sinnamil alkol öncüleri; (1) kumeril alkol (2) koniferil alkol (3) sinapil alkol .....	3
Şekil 1.3. Ligninin yapısını oluşturan temel birimler .....	4
Şekil 1.4. Ligninden külçe ve değerli kimyasalların ve yakıtların üretimine olanak sağlayan kimyasal dönüşüm metotları .....	5
Şekil 1.5. Lignin model bileşiklerinin yükseltgenmesinde en çok kullanılan aromatik fonksiyonel model bileşikler .....	6
Şekil 1.6. Metiltrioksorenium (MTO) komplekslerine ait lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerine bazı örnekler .....	9
Şekil 1.7. [Co(Salen)] komplekslerine ait lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerine bazı örnekler .....	10
Şekil 1.8. Keggin HPA-5 türü [PMo <sub>7</sub> V <sub>5</sub> O <sub>40</sub> ] türü POM katalitik malzemesinin fenolik lignin model bileşiğinin yükseltgenme tepkimesi .....	10
Şekil 2.1. Veratril alkolün Ru/ <i>n</i> -HT katalizli oksidasyonunda kullanılan laboratuvar reaktör sistemi .....	15
Şekil 3.1. 2θ = 10-70°'de <i>n</i> -HT, [RuCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup> / <i>n</i> -HT ve Ru/ <i>n</i> -HT numunelerinin P-XRD desenleri .....	17
Şekil 3.2. Ru/ <i>n</i> -HT katalizörünün XPS spektrumu .....	18
Şekil 3.3. Ru/ <i>n</i> -HT katalizörünün Ru 3p bölgesi için HR-XPS spektrumu .....	19
Şekil 3.4. 200-1400 cm <sup>-1</sup> Raman kayması aralığında <i>n</i> -HT ve Ru/ <i>n</i> -HT numunelerinin Raman spektrumları .....	19
Şekil 3.5. <i>n</i> -HT, [RuCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup> / <i>n</i> -HT, Ru/ <i>n</i> -HT numunelerine ait 500-4000 cm <sup>-1</sup> aralığındaki FT-IR spektrumları .....	20
Şekil 3.6. (a), (b) ve (c) Ru/ <i>n</i> -HT numunesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	21



Şekil	Sayfa
Şekil 3.7. Ru/n-HT katalizörünün parçacık boyutu histogramı (ağırlıkça % 1.2 Ru yüklemesi).....	22
Şekil 3.8. (a) ve (b) Ru/n-HT numunesinin farklı ölçeklerdeki BFTEM Görüntüleri (c) Ru/n-HT' in TEM-EDX spektrumu, (d) Ru/n-HT'nin 2 nm ölçekli HRTEM görüntüsü .....	24
Şekil 3.9. (a) Ru/C, (b) Ru/SiO <sub>2</sub> , (c) Ru/HT ve (d) Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörlerinin 20 nm ölçekli BFTEM görüntüleri .....	26
Şekil 3.10. sinnamil alkol (1), vanilil alkol (2) ve veratril alkollerin (3) Ru/n-HT katalizörü ile aerobik oksidasyonu (3 bar O <sub>2</sub> basıncı altında tolüen içerisinde.....	27
Şekil 3.11. Ru/n-HT katalizörünün kütlece % (4.1) Ru yüklemesi ile BFTEM görüntüsü.....	29
Şekil 3.12. (a) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkol oksidasyonu için sıcaklığın dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi, (b) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkol oksidasyonu için O <sub>2</sub> varlığının dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkisi (c) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkol oksidasyonu için çözücünün dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi.....	32
Şekil 3.13. Başlangıçta 3 bar O <sub>2</sub> basıncı altında 353 K'de tolüen içerisinde sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin (0.1 mmol) Ru/n-HT (100 mg; % 1,2 ağırlıkça Ru yüklemesi) katalizörü kullanılarak aerobik oksidasyonu (0.1 mmol) için zamana karşı dönüşüm (%) grafiği .....	33
Şekil3.14. Sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda 3. tekrar kullanımda Ru/n-HT'nin (ağırlıkça% 1.2 Ru yüklemesi) yeniden kullanılabilirlik performansı. ....	34
Şekil 3.15. Vanilil alkolün aerobik oksidasyonunda 3. yeniden kullanımdan sonra Ru/n-HT nanokatalizörünün BFTEM görüntüsü .....	35

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

**NaBH<sub>4</sub>**

Sodyum Borhidrür

**°C**

Santigrat Derece

**Rpm**

Rate per minute

**K**

Kelvin

### Kısaltmalar

### Açıklama

**g**

Gram

**mg**

Miligram

**mmol**

Milimol

**mL**

Mililitre

**nm**

Nanometre

**eV**

Elektronvolt

**kV**

Kilovolt

**TOF**

Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)

**D.I.**

Deiyonize Su

**n-HT**

nano-Hidrotalsit

**POM**

Polioksometalat

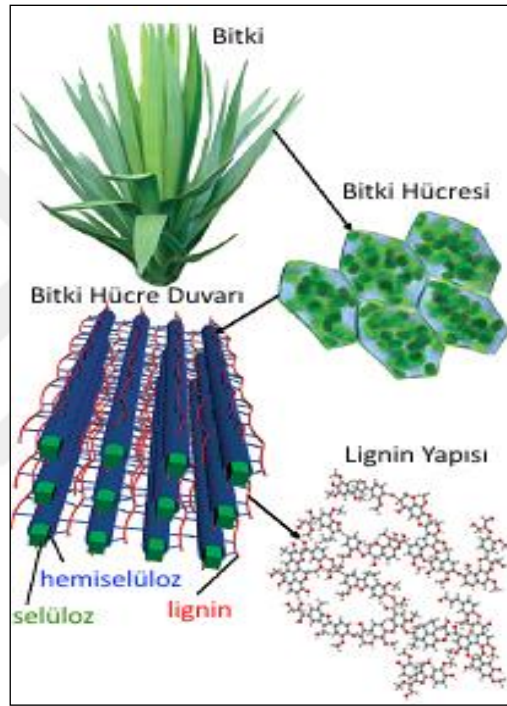
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi)
<b>P-XRD</b>	Powder X-Ray Diffraction (Toz X-Işınları Kırınımı)
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)
<b>HRXPS</b>	High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Yüksek Çözünürlüklü X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscope (Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu)
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
<b>TEM-EDX</b>	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi)
<b>GC</b>	Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
<b>HRTEM</b>	High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
<b>RAMAN</b>	Raman spectroscopy (Raman Spektroskopisi)
<b>FT-IR</b>	Fourier transform infrared spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre)



## 1.GİRİŞ

Dünyanın giderek artan enerji ve kimyasal ihtiyacını çevreyi kirlenmeden ve sürdürülebilir bir şekilde sağlayabilmek için en etkin yöntemlerden birinin “Biyokütle Dönüşümleri” başlığı altında toplanan teknoloji sistemleri olduğu bugün bütün bilim otoriteleri tarafından kabul edilmektedir (Naik ve ark., 2010). Biyokütle sürdürülebilir yakıt, kimyasal ve enerji üretiminde çok önemli bir hammaddedir. 2005 yılı itibari ile Amerika Birleşik Devletleri (ABD) toplam enerji tüketiminin sadece % 3'lük kısmını biyokütleden sağlarken, 2010 yılı biyokütleden üretilen enerji miktarı ABD'nin daha önce en önemli yenilebilir enerji kaynağı olan hidroelektrik santrallerden sağlanan enerji miktarını geçmiştir (Perlack ve ark., 2005). Benzer şekilde Avrupa Birliği yenilenebilir enerjisinin % 66'lık bir kısmını sadece biyokütleden sağlamaktadır ki bu değer hidroelektrik santralleri, rüzgar türbinleri, jeotermal santraller ve solar tesislerden sağlanan enerji miktarlarının toplamından daha yüksektir (Renewable Energy 2009). Yakıt, kimyasal ve enerji kaynağı olarak hala günümüzde en yaygın olarak kullanılan fosil yakıtların tükenmeye başlamasıyla birlikte, yakın gelecekte sürdürülebilir enerji ve kimyasal üretiminde biyokütle kullanımının artacağı öngörülmektedir. Öyle ki bu alanda gelişim gösteren ülkeler, yurtiçi enerji ihtiyacının ve kimyasal üretiminin biyokütleden karşılanmasına yönelik yasal ve zorunlu düzenlemeler getirmektedir. ABD'de tarım ve enerji bakanlıkları 2030 yılı itibariyle toplu taşımacılıkta kullanılan yakıtın % 20'lik kısmını kimyasal gereksinimlerinin ise %25'lik kısmını biyokütleden karşılanmasını kararlaştırmışlardır (Naik ve ark., 2010). Benzer şekilde Hollanda fosil yakıt esaslı kimyasalların %45'lik kısmının yine biyokütleden sağlanmasını 2040 hedefi olarak ortaya koymuştur (Background biorefinery policy and legislation 2009). Avrupa Birliği bu konuda daha net kurallar koyarak üye ülkelerin tamamına 2020 yılı itibariyle enerji tüketimlerinin en az %10'luk kısmını biyokütleden sağlamaları gerektiği kuralını koymuştur (European Parliament and the Council, Directive 2009). Bu hedefler doğrultusunda biyokütlenin değerlendirilmesi için teknoloji ve yöntemlerin geliştirilmesine yönelik ilgi son yıllarda oldukça fazla artmıştır (Arvela ve ark., 2007; Corma ve ark., 2007; Zakzeski ve ark., 2010). Konulan bu hedeflere ulaşılacak doğada en fazla miktarda bulunan biyokütle olan ligninin değerlendirilmesiyle sağlanabilir. Lignin, metoksi grubu içeren fenilpropan yapılarından oluşmuş üç boyutlu amorf bir

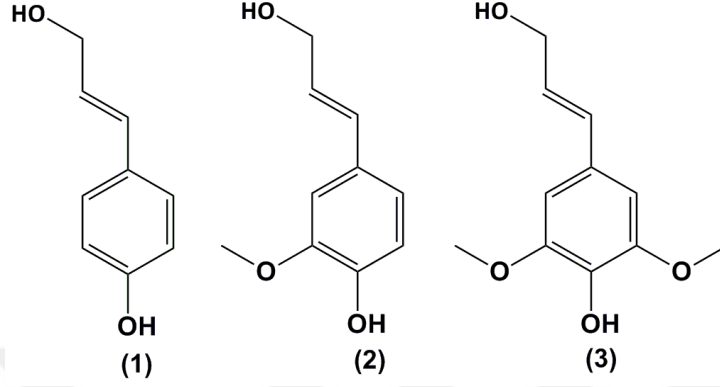
polimerdir, selüloz ve hemiselüloz ile birlikte lignoselüloz biyokütlesini oluştururlar (kütleye 15-30 % ve enerjice 40 %) (Hill, 2006). Lignin bitki hücre duvarlarında selüloz ve hemiselüloz arasındaki boşluklarda yer alır ve tüm lignoselüloz iskeletini bir arada tutan resin gibi davranır (Ritter, 2008). Ligninin kimyasal yapısına ilişkin mevcut bilgiler oldukça fazla olmasına rağmen yapısıyla ilgili net bir açıklama henüz tam olarak mevcut değildir. Bunun nedeni elde etme esnasında; özümleme aşamasında protoligninin (protolignin = işlenmemiş doğal lignin) yapısının bozulmasıdır (Sakakibari, 1980).



Şekil 1.1. Lignoselülozik malzeme içerisinde ligninin konumunun ve yapısının şematize gösterimi (Ritter, 2008).

### 1.1. Ligninin Biyosentezi

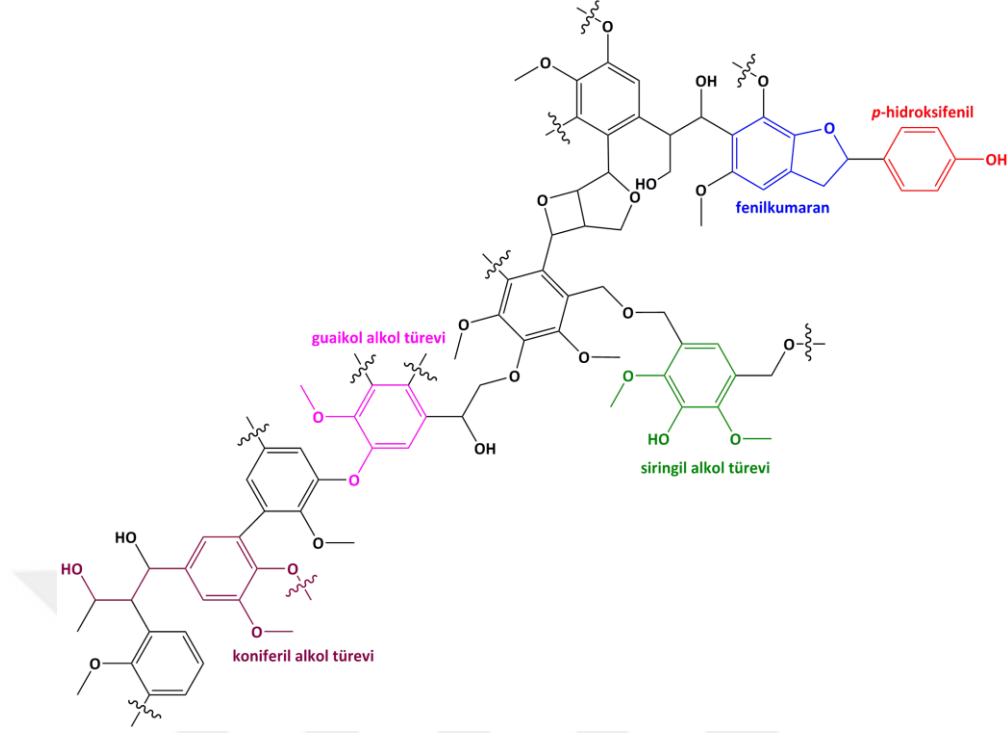
Ligninin biyosentezi, 3 sinnamil alkol öncüsünün polimerizasyonu ile sağlanmaktadır. Bunlar; *p*-hidroksisinnamil alkol (kumeril alkol) (1), koniferil alkol (2) ve sinapil (3) alkoldür (Chakar ve Raugauskas, 2004). Bu öncülerin bitki hücre duvarındaki lignin içeriğinde bulunma oranı ise bitkinin türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir.



Şekil 1.2. Sınnamil alkol öncüleri; (1) kumeril alkol (2) koniferil alkol (3) sınnapil alkol (Chakar ve Raugauskas, 2004).

## 1.2. Ligninin Tanımlanması

Lignin polimeri yapısında bulunan aromatik halkaların yapısına göre tanımlanabilir; bu aromatik halkasal birim yapılar guaikol alkol türevi (4-alkil-2-metoksifenol), sıringil alkol türevi (4-alkil-2,5-dimetoksifenol), koniferil alkol türevi (4-(3-hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenol), *p*-hidroksifenil ve fenilkumarandır (Şekil 3). Sert ve yumuşak kerestede bulunan ligninin temel farklılığıda yapısında bulunan aril gruplarına bağlı metoksi gruplarının sayısıdır. İşlenmiş yumuşak kereste guaikolden oluşan koniferil alkolün (2) polimerizasyonundan meydana gelir ve bundan dolayı her bir aromatik halkasında sadece tek metoksi grubu bulunur. Sert kereste veya işlenmemiş ham ağaçta bulunan lignin ise hem koniferil (2) hem de sınnapil alkolün (3) polimerizasyonundan meydana gelir bundan dolayı yapılarında bulunan aromatik halkalarına iki yada üç metoksi grubu bağlı bulunur. Aromatik halkalarında bulunan bu metoksi gruplarının sayısının artması farklı bağlanmalara ve yapıların oluşmasına neden olacağı için sertliği de arttırmaktadır (Adler, 1997).



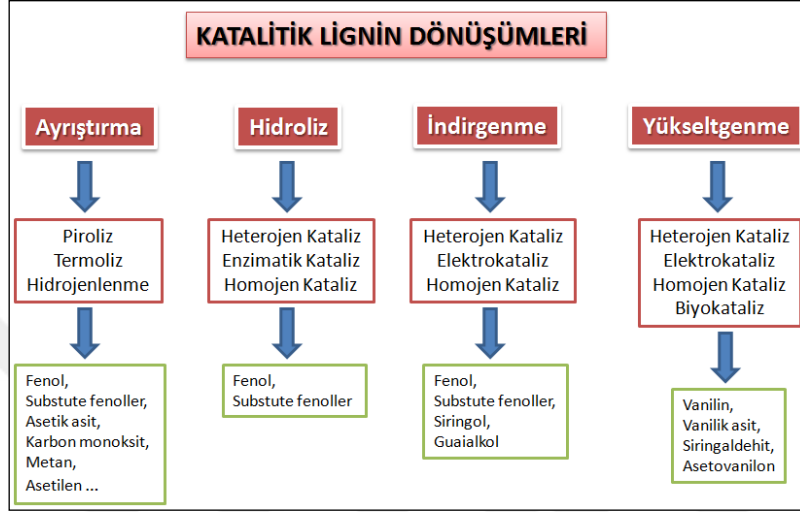
Şekil 1.3. Ligninin yapısını oluşturan temel birimler.

### 1.3. Ligninin Yakıt ve Kimyasallara Dönüşümü

Lignin doğada selüloz ve çitin ile beraber en fazla bulunan üçüncü doğal polimer olmasına ve yapısında bu önemli ve değerli aromatik esaslı yapıları bulundurmasına rağmen hala kimyasal ve enerji üretiminde gereken ilgiyi görememektedir. Günümüzde üretiminde direkt olarak lignin kullanılan ürünler yapıştırıcılar (Xu ve ark., 2011), düşük oktanlı yakıtlar (Piskorz ve ark., 2009), fenolik resinler (Cetin ve Ozmen, 2002), karbon fiberler (Braun ve ark., 2005), ağaç panelleri (Vazquez ve ark., 1999), ve poliüretan köpükler (Hatakeyama ve ark., 2008) ile sınırlı kalmaktadır. Bunun en temel sebebi lignin yapısını farklı yapılara dönüştürülmesi amacıyla yapılan katalitik dönüşümler ile ilgili yeterli sayıda çalışmanın gerçekleştirilmemiş olmasıdır. Ligninin yakıt ve değerli kimyasallara yapısal dönüşümü 4 farklı yöntemle gerçekleştirilebilir, bunlar (1) ayrıştırma (cracking), (2) hidroliz, (3) İndirgenme ve (4) yükseltgenme yöntemleridir (Şekil 1.4). Bu yöntemlerden ayrıştırma genelde katalizöre ihtiyaç duyulmayan fakat buna bağlı olarak tepkime kontrolünün sağlanamadığı piroliz ve termal bozunma yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir (Arvela ve ark., 2007; Corma ve ark., 2007; Zakzeski ve ark., 2010). Diğer katalitik dönüşümlerden hidroliz ve



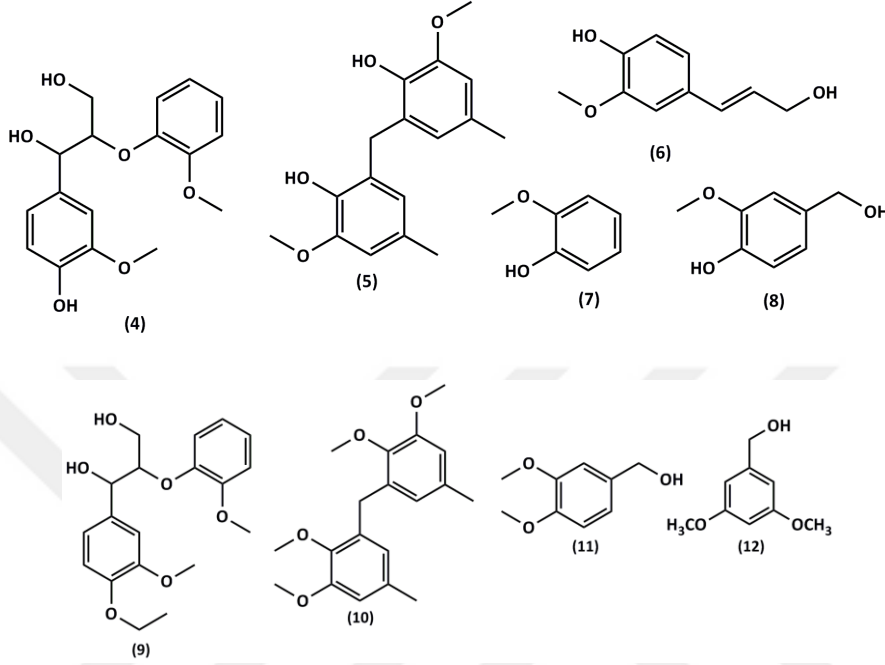
indirgenme tepkimeleri lignin yapısını fonksiyonel grupları uzaklaştırarak bozunmaya uğratarak daha basit fenol yapılarının oluşmasını sağlar (Kleinert ve Barth, 2008). Katalitik yükseltgenme tepkimeleri ise hidroliz ve indirgenme tepkimelerine göre fonksiyonel gruplar içeren değerli aromatik yapıların oluşturulmasını sağlar (Collinson ve Thielemans, 2010).



Şekil 1.4. Ligninden külçe ve değerli kimyasalların ve yakıtların üretimine olanak sağlayan kimyasal dönüşüm metotları.

Kaynakça incelendiği zaman ligninin katalitik dönüşümlerine ait çalışmaların büyük bir çoğunluğunda model bileşiklerin (lignin polimer yapısında var olan yapısal birimler) substrat olarak kullanıldığı tespit edilmiştir (Arvela ve ark., 2007; Corma ve ark., 2007; Collinson ve Thielemans, 2010; Zakzeski ve ark., 2010; Lange ve ark., 2013; Chatel ve Rogers, 2014). Bunun temel sebepleri (i) lignin amorf polimerinin büyük ve karmaşık bir yapıya sahip olması, (ii) kullanılan model bileşiklerin tüm lignin türlerinin yapısında bulunması ve bunların tepkenliğinin lignin polimerinin tümünün tepkenliği hakkında fikir vermesi, (iii) ligninin depolimerizasyonu sırasında zaten bu model yapıların büyük miktarlarda oluşması ve bundan dolayı bu model yapıların değerli organik yapıların üretimindeki kullanılabilirlikleri, (iv) model bileşiklerin katalitik dönüşümleri sonucu oluşacak ürünlerin analitiksel yöntemlerle tanımlanmasının büyük ve karmaşık bir yapıya sahip ligninin katalitik dönüşümünden oluşacak ürün ve yan ürünlerin tanımlanmasına göre daha kolay olmasıdır. Kaynakçada ligninin model bileşikleri üzerinden yükseltgenmesi amacıyla yürütülmüş olan çalışmaların tamamı incelendiğinde en fazla kullanılan aromatik fonksiyonel model

bileşikleri (4-12) aşağıda verilmektedir (Arvela ve ark., 2007; Corma ve ark., 2007; Collinson ve Thielemans, 2010; Zakzeski ve ark., 2010; Lange ve ark., 2013; Chatel ve Rogers, 2014).



Şekil 1.5. Lignin model bileşiklerinin yükseltgenmesinde en çok kullanılan aromatik fonksiyonel model bileşikler.

Bu lignin model bileşiklerinin katalitik yükseltgenme tepkimeleri dört farklı kataliz yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Bunlar elektrokataliz, homojen kataliz, biyokataliz ve heterojen katalizdir (Lange ve ark., 2013; Chatel ve Rogers, 2014). Bu yöntemlerin artı ve eksi noktaları aşağıda verilen maddeler halinde özetlenebilir.

### 1.3.1. Elektrokataliz

Bu alandaki ilk önemli çalışmada Pardini ve ark. (Pardini ve ark., 1992) farklı lignin model bileşiklerin anodik yükseltgenmesini metanol içerisinde gerçekleştirip bu model bileşiklerde işlem sonunda C-C bağlarını kırılıp radikallerin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Radikal oluşumuna dair diğer bir çalışmada ise sirigaldehitin elektro oksidasyonu sonucunda az miktarda eş gelen karboksilik asit ve dimerlerin oluştuğu gözlenmiş ve elektrokatalitik yükseltgenmenin radikalik mekanizma üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir (Lamy ve ark., 2001). Diğer önemli bir çalışmada ise kraft ligninin Ti/TiO<sub>2</sub>NT/PbO<sub>2</sub> elektrotu kullanılarak 60°C’de elektrokatalitik yükseltgenmesi

üzerinde durulmuştur (Pan ve ark., 2012). Elde edilen sonuçlar yapıda sadece %13'lük bir yükseltgenme olduğu ve bununda vanilik asit oluşumdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Homojen ve heterojen kataliz yöntemlerine göre elektrokataliz yöntemi harici ek kimyasallara ve detaylı katalizör sentezine ihtiyaç duymaması yönünden ilk etapta etkin, düşük maliyetli ve çevreyle dost bir yöntem olarak düşünülebilir. Fakat hem verilen örneklerde görüldüğü üzere düşük verimli tepkimelerin gerçekleşmesi hem de sadece düşük substrat derişimlerinde çalışılabilinmesi yüzünden bu yöntemin uygulamada kullanımı şu anki mevcut teknolojilerde uygun görülmemektedir. Bu yüzden bu alanda yapılan çalışma sayısı homojen, heterojen ve biyokataliz alanlarında yürütülen lignin model bileşiklerinin yükseltgenmesi çalışmalarının sayısına göre oldukça azdır.

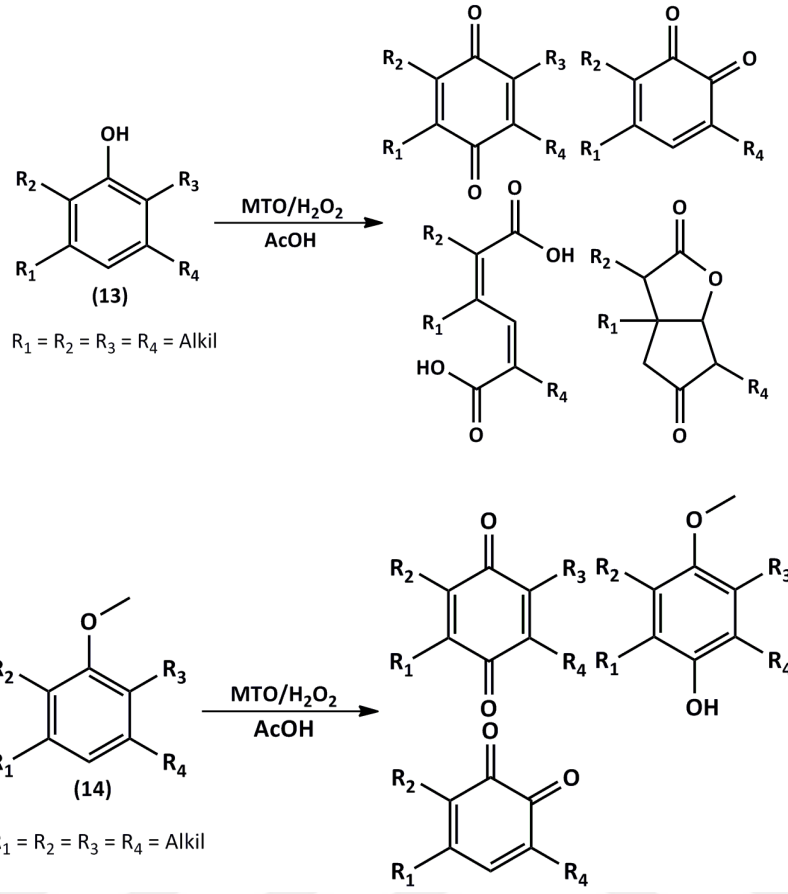
### 1.3.2. Biyokataliz

Doğada gerçekleşen yükseltgenme esaslı lignin modifikasyonlarının büyük bir çoğunluğunu lakkaz, lignin peroksidaz (LiP) ve mangan peroksidazlar (MnP) gibi enzimler havada bulunan oksijenle birlikte gerçekleştirmektedir (Ferm ve ark., 1972). Bu tür enzimlerin bu işlevi alanda çalışan bilim insanları için enzimsi sentetik yapıların lignin ve model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılması açısından ilham verici olmuştur. Bu bağlamda üzerinde en fazla durulanlar ise metaloporfirin kompleksleri olmuştur, çünkü bu yapılar biyomimetik olarak hem lignin peroksidazı hem de mangan peroksidaz yapılarını temsil edebilmektedirler (Tien ve Kirk, 1983). Bu alanda bir çok farklı metaloporfirin türü katalitik sistem denenmiştir ve kaynakçada bunları özetleyen nitelikli derleme çalışmalar mevcuttur (Crestini ve ark., 2004). Genel itibariyle elde edilen katalitik performanslar incelendiğinde katyonik mangan *meso*-tetra(N-metilpiridino)porfirin pentaasetat (TPyMPMn(MeCOO)<sub>5</sub>) kompleksinin lignin model bileşiklerinin yükseltgenmesinde en iyi etkinlik ve dönüşümü sağladığı görülmüştür (Shimada ve ark., 1977). Suda çözünebilen bu mangan porfirin kompleksi hem aromatik halkaların hem de aromatik halkaya bağlı fonksiyonel grupların yükseltgenmesini yüksek dönüşüm ve etkinlikte gerçekleştirebilmiştir. Bu yüksek etkinlik ve dönüşüme rağmen metaloporfirin türü katalizörlerin temel sorunları olan zorlu sentezleri, safsızlaştırılmaları ve tepkime sonu izolasyonlarındaki problemlerinden dolayı büyük ölçek uygulamalarda kullanılamamaktadırlar. Her ne kadar bu tür

metaloporfirin kompleksleri silika (Ghiaci ve ark., 2011), kil (Shimada ve ark., 1977) ve polimerlere (Pattou ve ark., 1994) tutturularak heterojenleştirilmeye çalışılırsa da katalitik tepkime sırasında yine tepkime çözültisine sızmaları engellenememektedir. Bu alanda son yıllarda yapılan çalışmalar çözücü olarak iyonik sıvıların kullanılması yönündedir ki buradaki temel amaç tepkime sonundaki izolasyonun kolaylaştırılmasıdır (Chatel ve Rogers, 2014). Ama yine uygulama göz önüne alındığında normal çözücülere göre oldukça pahalı olan iyonik sıvıların bu tepkimelerde çözücü olarak kullanılması yine olası görülmemektedir.

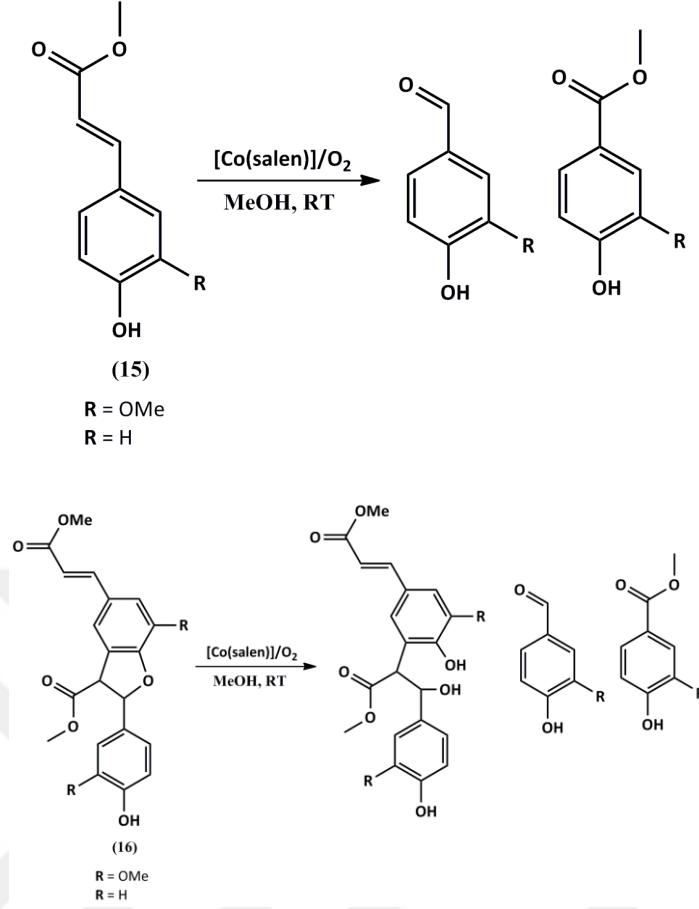
### 1.3.3. Homojen kataliz

Lignin ve model bileşiklerinin katalitik yükseltgenme tepkimeleri ile ilgili en fazla çalışma homojen katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yapılmıştır. Tüm bu çalışmaları kapsam içerisinde burada inceleyemeyeceğimiz için genel kategoriler halinde bu katalizörlerin türlerini, avantaj ve sorunlarını kısaca burada özetlemek istersek; genel itibariyle üç farklı homojen katalitik sistemin kullanıldığı görülmüştür. Bunlar (a) metiltriokso-renyum kompleksleri (MTO), (b) salen kompleksleri, (c) polioksometalatlar (POMs) olarak sınıflandırılabilir. MTO'lar oksijen veya hidrojen peroksit ile aktive edilerek katalitikçe etkin bir homojen katalizör oluşturabilirler (Hermann ve ark., 1993). MTO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin lignin model bileşikleri olan aktive edilmiş fenoller ile metil substute fenollerin yükseltgenmesinde oldukça etkin bir katalizör olduğu gösterilmiştir (Adam ve ark., 1195; Saladino ve ark., 2008). Fakat homojen katalizörlere has izolasyonlardaki problemler, düşük tekrar kullanılabilirlik performansı, etkin katalizörün tekrar oluşturulamaması yine MTO sistemleri içinde geçerlidir. Bunların aşılması amacıyla MTO'lar polistiren ve polivinilpirolidinde desteklenilip kullanılmış (Saladino ve ark., 2002), destekleyici serbest yapılarına göre daha iyi tekrar kullanılabilirlik elde edilmesine rağmen özellikle yüksek sıcaklıklarda çözültü fazına geçme (sızma) katalitik ömürlerin beklenen seviyede artmamasına neden olmuştur.



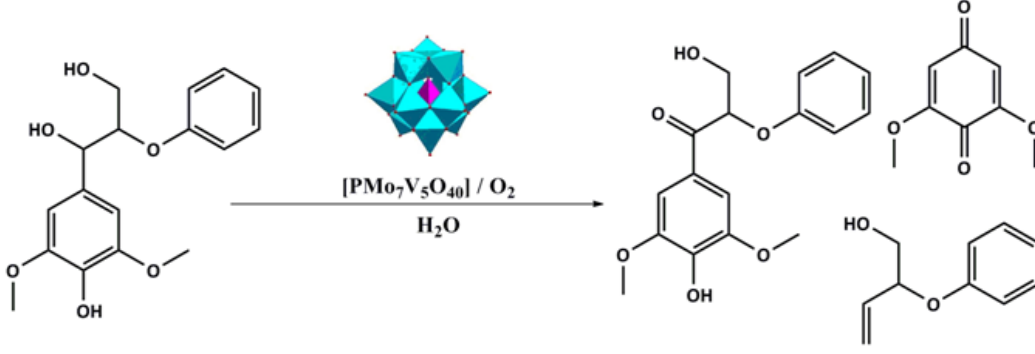
Şekil 1.6. Metiltriokso-renyum (MTO) komplekslerine ait lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerine bazı örnekler.

Homojen katalizörler başlığı altında incelenecek olan diğer bir grup ise salen kompleksleridir. Farklı metallerin salen kompleksleri ( $[\text{M}(\text{salen})]$ ) moleküler oksijen ve hidrojen peroksit organik kimyada farklı substratların oksidasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Nayak, 1999). Bu kompleksler arasında içinden özellikle kobalt-salen kompleksleri  $[\text{Co}(\text{salen})]$  sinnamik esterden fenolik fenilkumaran'a kadar farklı lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerinde de etkin bir katalizör olduğu rapor edilmiştir (Haikarailen ve ark., 2001). Bu komplekslere ait diğer önemli bir özellikte salen ligandında bulunan aromatik halkaya bağlı substute gruplara bağlı olarak etkinliğin ayarlanabilmesidir (Cedeno ve Bozzell, 2012). Fakat daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere bu komplekslerin zorlu sentez, saflaştırma basamakları, düşük sentez verimleri ve katalitik tepkime sonrası izolasyonlarındaki problemlere bağlı tekrar kullanılabilirlik gösterememeleri uygulamada kullanılmalılarının önünde duran temel engellerdir.



Şekil 1.7. [Co(Salen)] komplekslerine ait lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerine bazı örnekler.

Homojen katalizörler sınıfında değerlendirilebilecek diğer katalizörlerde poliokso metalat (POM) esaslı katalitik sistemlerdir. Keggin türü poliokso metalatların ( $[PM_x^1M^{2-x}O_{40}]$   $M_1$  ve  $M_2$  etkin metalleri gösterir) farklı lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimesinde etkin katalizör görevi gördükleri tespit edilmiştir (Şekil 1.8.) (Lu ve ark., 2012). POM türü bu katalizörlerin daha önceki bölümlerde tartışılan homojen katalizörlerin problemlerine ek olarak sahip olduğu en büyük problem substrat miktarına göre stokiyometrik eşlikte POM'a ihtiyaç duyması bunun da ekonomik olarak uygulanabilir olmamasıdır.



Şekil 1.8. Keggin HPA-5 türü [PMo<sub>7</sub>V<sub>5</sub>O<sub>40</sub>] türü POM katalitik malzemesinin fenolik lignin model bileşiğinin yükseltgenme tepkimesi (Lu ve ark., 2012).

### 1.3.4. Heterojen kataliz

Homojen katalizörlerin sentezlerinde karşılaşılan zorluklarının (düşük verim, uzun ve zorlu sentez basamakları gibi) yanı sıra tepkime sonu yalıtımları ve tekrar kullanılabilirliklerindeki problemler, bu tepkimeler için katalitikçe etkin, yalıtımı kolay ve tekrar kullanılabilirlik performansı yüksek heterojen katalizörlerin geliştirilmesini önemli kılmaktadır. Kaynakçada yer alan ve lignin model bileşiklerinin yükseltgenmesinde denenen heterojen katalizörler incelendiğinde Mn(OAc)<sub>2</sub> (Sugimoto ve ark., 2000; Hwang ve ark., 2008), Cu(OH)<sub>2</sub> (Tarabanko ve ark., 2004), ReO<sub>3</sub> (Crestini ve ark., 2005; Crestini ve ark., 2006), Pt/TiO<sub>2</sub> (Ma ve ark., 2008), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sales ve ark., 2007), Fe/TiO<sub>2</sub> (Portjanska ve Preis, 2007), Ni/MgO (Furusawa ve ark., 2007) katalizörlerinin test edildiği görülmüştür. Bu çalışmalarda kullanılan metal tuzlarının heterojen katalizör sınıfına sokulmalarının temel sebebi tepkime sonunda izole edilen külçe metalin aynı tepkime koşullarında sağladığı etkinliktir. Bu katalizörlerin kullanıldığı tepkime şartları, substrat türleri ve sağladıkları dönüşüm yüzdeleri Çizelge 1.1. içerisinde verilmektedir.

Çizelge 1.1. Lignin model bileşiklerinin yükseltgenme tepkimelerinde kullanılan heterojen katalizörler, tepkime koşulları ve sağladıkları yüzdelik dönüşümler

Katalizör	Sıcaklık/Basınç/Süre (K/MPa/saat)	Substrat	Dönüşüm (%)	Kaynak
Mn(OAc) <sub>2</sub>	293 / 1.0 (hava) / 2.0	guaikol	25	(Hwang ve ark., 2008)
Mn(OAc) <sub>2</sub>	343 / 1.0 (O <sub>2</sub> ) / 1.0	siringil alkol	30	(Sugimoto ve ark., 2000)
Cu(OH) <sub>2</sub>	433 / 0.2 (O <sub>2</sub> ) / 0.6	vanilin aseton	60	(Tarabanko ve ark., 2004)
ReO <sub>3</sub>	333 / - (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / -	vanilil alkol	57	(Crestini ve ark., 2005; 2006)
ReO <sub>3</sub>	333 / - (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / -	veratril alkol	61	(Crestini ve ark., 2005; 2006)
Pt/TiO <sub>2</sub>	343 / 1.0 (O <sub>2</sub> ) / 1.0	ferulik asit	30	(Ma ve ark., 2008)
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	413 / 0.2 (O <sub>2</sub> ) / 2.5	vanilil alkol	35	(Sales ve ark., 2007)
Fe/TiO <sub>2</sub>	293 / 2.0 (O <sub>2</sub> ) / 2.5	ferulik asit	12	(Portianska ve Preis, 2007)
Ni/MgO	673 / 2.0 (O <sub>2</sub> ) / 2.0	siringil alkol	40	(Furusawa ve ark., 2007)



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Materyaller

#### 2.1.1. Kimyasallar

Magnezyum nitrat heksahidrat ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), alüminyum nitrat nonahidrat ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ ), Sodyum hidroksit (NaOH), potasyum akuapentaklororutenat(III) ( $K_2RuCl_5(H_2O)$ ), veratril alkol ( $((CH_3O)_2C_6H_3CH_2OH)$ ), veratril aldehit ( $((CH_3O)_2C_6H_3CHO)$ ), vanilil alkol ( $HOC_6H_3(OCH_3)CH_2OH$ ), vanilik aldehit ( $4-(HO)C_6H_3-3-(OCH_3)CHO$ ), sinnamil alkol ( $C_6H_5CH=CHCH_2OH$ ), sinnamaldehit ( $C_6H_5CH=CHCHO$ ) Sigma-Aldrich® 'den satın alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı.  $H_2$  (% 99.9),  $O_2$  (% 99.9) ve Ar (% 99.9) Linde-Gas'dan alındı ve alındığı gibi kullanıldı. Deiyonize su, su arıtma sistemi (Milli-Q Su Arıtma Sistemi) ile damıtılmıştır. Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik karıştırma çubukları aseton ile yıkandı ve 323 K sıcaklığında bir fırında kurutmadan önce bol miktarda damıtılmış su ile iyice yıkandı ve daha sonra kullanıldı.

#### 2.1.2. Cihazlar

Katı destekleyici malzeme yüzeyine tutturulan metal miktarının tespiti (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi) (ICP-OES) (Leeman, Direct Reading Echelle) ile belirlendi. *n*-HT yüzeyinde Ru(0) nanoparçacıklarının nasıl dağıldığını ortaya koymak ve Ru(0) nanopartiküllerinin destekleyici yüzeyinde agnomere olup olmadığını görmek için BFTEM, 120 kV'de çalışan bir JEOL JEM-200CX transmisyon elektron mikroskobu üzerinde gerçekleştirildi. HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi) ve TEM-EDX, 200 kV'de çalışan bir JEOL JEM-2010F transmisyon elektron mikroskobu üzerinde çalıştırıldı. TEM-EDX verilerini toplamak ve işlemek için Oxford EDXS sistemi ve Inca yazılımı kullanıldı. HR-XPS analizleri, yarı küresel bir analiz cihazı ve monokromatik Al-K $\alpha$  radyasyonu (1486.6 eV, 15 kV ve 350 W'de çalışan ve 23.5 eV'lik bir enerji geçiren X-ışını tüpü) ile donatılmış bir Fiziksel Elektronik 5800 spektrometresi üzerinde gerçekleştirildi. Numunelerin FT-IR spektrumu, Shimadzu IR-Affinity-1 üzerinde alındı. Numunelerin

Raman spektrumu, 1064 nm'de Nd-YAG lazer ile donatılmış bir Bruker RFS-100/0S serisi Raman spektrometresinde FT-Raman tekniği kullanılarak kaydedildi. Burada reaksiyon karışımının filtrelenmiş kısımları Gaz Kromatografi (Shimadzu GC-2010; TRB-WAX kolon (30 m × 0.25 mm × 0.25 mm); FID dedektör) analiz cihazı ile dönüşüm ve ürün verimi incelendi. Alkollerin dönüşümleri ve ürünlerin verimi bireysel standart çözüm serilerine dayanılarak hesaplandı. Ürünler ayrıca kesin onay için Gaz Kromatografi-Kütle Spektroskopisi (Schimadzu GCMS-QP2010 SE) analizleri ile tamamlandı.

## 2.2 Yöntem

### 2.2.1. Nano-Hidrotalsit (*n*-HT) sentezi

0.075 mol  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.025 mol  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  100 mL sulu A çözeltisi damla damla 100 mL sulu 0.050 mol  $Na_2CO_3$  (sodyum karbonat) B çözeltisi üzerine ilave edildi. B çözeltisinin pH değerinin 9 olabilmesi için 50 mL sulu 0.170 mol NaOH C çözeltisi ilave edildi. Oluşan D çözeltisi oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Karışım bu süre sonunda filtre edildi ve katı kısım alınarak deiyonize su (D.I.) ile yıkanarak pH=7 seviyesine getirildi. Daha sonra 3-4 saat 373 K'de fırında kurutuldu ve 40 mL D karışımı 45 ml'lik teflon kaplı paslanmaz otoklav içerisine alınarak 48 saat 423 K'de muamele edildi. Bu süreç sonunda numune filtre edildi ve 373 K'de fırında kurutuldu ve *n*-HT kullanıma hazır hale geldi.

### 2.2.2. *n*-HT destekli Ru nanoparçacıklarının hazırlanması

Nano-hidrotalsit üzerinde desteklenen rutenyum nano parçacıkları iki aşamalı prosedür ile hazırlandı. İlk aşamada; *n*-HT içerisindeki safsızlıkları gidermek için 0.1 M  $Na_2CO_3$  ile bulaçam haline getirildi. Daha sonra sodyumdan arınıncaya kadar iyice yıkandı ve kuru  $O_2$  içerisinde 773 K'de 12 saat kalsine edildi. Oda sıcaklığında 12 saat 20 mL sulu potasyum akuapentoklororuthenat (III) ( $K_2RuCl_5(H_2O)$ ) çözeltisi ve 500 mg *n*-HT muamele edilerek iyon değiştirme yöntemi ile *n*-HT içerisine sokuldu. Numune daha sonra Whatman-1 filtre kağıdı ile filtre edilerek 3 kez 20 mL deiyonize su ile iyice yıkandı ve filtre üzerinde kalan katı kısım vakumda kurutuldu. İkinci aşamada ise; katı

kısım içerisine 20 mL sulu  $\text{NaBH}_4$  (sodyum bor hidrür) ilave edildi ( $\text{NaBH}_4/\text{Ru}$  oranı metal miktarının 15 katı olacak şekilde ilave edilmiştir).  $\text{Ru(III)}$  iyonları azaltılarak  $\text{Ru(0)}$  nanoparçacıkları oluşturuldu. Burada  $\text{H}_2$  gazı çıkışı gözlemlendi ve gaz çıkışı durduğunda indirgenmenin tamamlandığı düşünüldü. Bu işlem sonunda  $\text{Ru}/n\text{-HT}$  numunesi Whatman-1 filtrasyon kağıdı ile filtre edildi ve 3 kere deiyonize su ile yıkanarak 24 saat  $\text{N}_2$  (Azot) gazı altında kurutuldu daha sonra kullanılmak üzere havasız ortam olan glovebox cihazı içerisinde muhafaza edildi.

### **2.2.3. Lignin model bileşiklerinin $\text{Ru}/n\text{-HT}$ katalizli aerobik oksidasyonu**

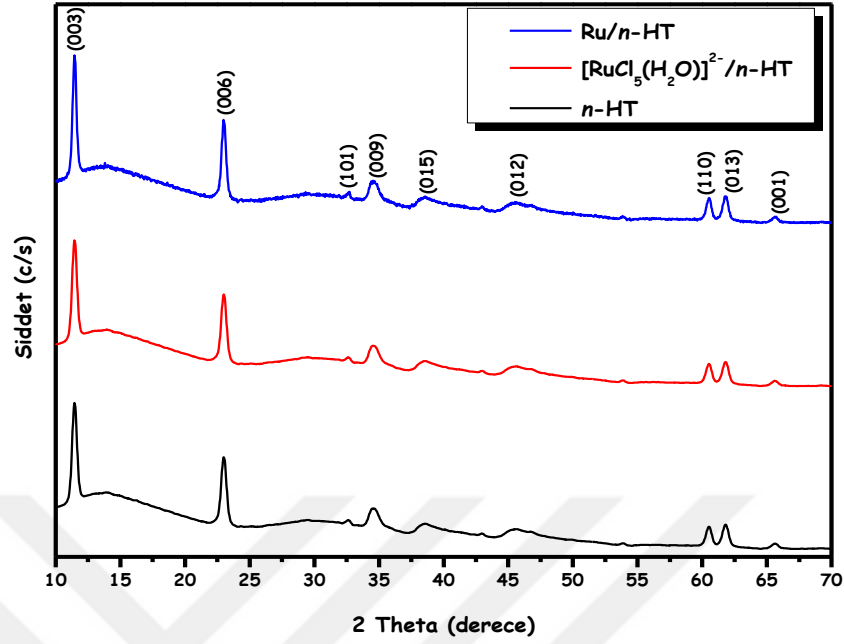
Katalitik çalışmalar bir otoklav tipi reaktör içerisinde laboratuvarında uygun miktarda alkol, 10 mL çözücü ve  $\text{Ru}/n\text{-HT}$  katalizörü eşliğinde gerçekleştirildi. Reaktöre  $\text{O}_2$  gazı ile basınç uygulanarak istenilen reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldı. Reaktör mekanik olarak teflon bir balık yardımı ile 700 rpm karıştırma hızında istenilen sıcaklığa ulaşıldığında reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun ardından otoklav soğuk su içerisinde soğutuldu. Burada reaksiyon karışımının filtrelenmiş kısımları Gaz Kromatografi (Shimadzu GC-2010; TRB-WAX kolon ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$ ); FID dedektör) analiz cihazı ile dönüşüm ve ürün verimi incelendi. Alkollerin dönüşümleri ve ürünlerin verimi bireysel standart çözüm serilerine dayanılarak hesaplandı. Ürünler ayrıca kesin onay için Gaz Kromatografi-Kütle Spektroskopisi (Shimadzu GCMS-QP2010 SE) analizleri ile tamamlandı.



Şekil 2.1. Veratril alkolün Ru/*n*-HT katalizli oksidasyonunda kullanılan laboratuvar reaktör sistemi.

### 3. BULGULAR

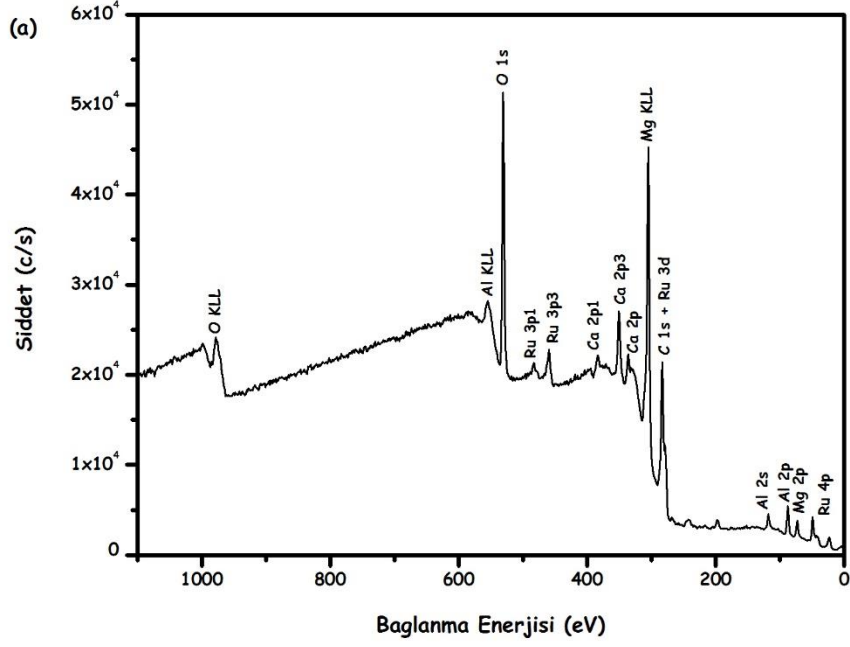
Tez çalışmasında ilk olarak ilgili kaynakça kullanılarak katı destek malzemesi olan nano-hidrotalsit (*n*-HT) sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra *n*-HT yüzeyine dekore edilen Ru nanoparçacıkları ile oluşan Ru/*n*-HT katalizörü iki aşamalı bir prosedür izlenerek hazırlandı: *n*-HT ilk önce iyon değişimi derecesine bağlı olarak bir miktar  $[K_2RuCl_5(H_2O)]^{2-}$  ilave edilerek bir çözelti oluşturuldu ve oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırıldı. 12 saat sonunda çözeltinin üst kısmı renksizleşti ve bu da bize iyon değişiminin tamamlandığı gösterdi. İzole edilmiş ve vakum yardımı ile kurutulmuş  $[K_2RuCl_5(H_2O)]^{2-}$  ile iyon değişimi sağlanmış *n*-HT destek malzemesinde, *n*-HT çerçevesinde  $Ru^{3+}$ 'ün tamamen indirgenmesi için  $[NaBH_4]/[Ru^{3+}] \geq 15$  katı (burada destekleyici yüzeyine tutturulan metal miktarının 15 katı indirgeyici kullanılmıştır) tutularak oda sıcaklığında sulu ortamda  $NaBH_4$  ile indirgendi. Bu işlem sonunda numune filtre kâğıdı ile süzülüp saf su ile yıkandıktan sonra 373 K'de kurutuldu. Ru/*n*-HT numunesi siyah toz halinde şişelerde muhafaza edildi. Destekleyici yüzeyine yüklenen Ru miktarının % ağırlık cinsinden tespiti için ICP-OES analizi göz önüne alınarak miktarı belirlendi (Ru için 24 ppb tespit sınırı ile). Hazırlama prosedürü göz önüne alınarak Ru nanoparçacıklarının *n*-HT destek malzemesinin kristal yapısına ve bütünlüğü üzerine etkisinin incelenmesi için P-XRD analizi yapıldı. Şekil 3.1. *n*-HT ve  $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ /*n*-HT numuneleriyle birlikte Ru/*n*-HT'nin (ağırlıkça % 1.2 rutenyum yüklemesi) P-XRD modellerini tasvir etmektedir. 11.5, 23.1, 34.6, 60.5 ve 61.9°'lik  $2\theta$  değerlerindeki ana Bragg tepeleri *n*-HT (003), (006), (009), (110) ve (013)'ün kristal yüzeylerine atanabilir.  $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ /*n*-HT ve Ru/*n*-HT örneklerinde P-XRD desenlerinde düşük Ru yüklemesi (ağırlıkça % 1.2 Ru) nedeniyle Bragg zirvesi gözlenmemiştir. XRD desenleri karşılaştırıldığında,  $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$  iyonlarının *n*-HT çerçevesine dahil edilmesiyle ve Ru/*n*-HT'nin oluşumu sonucunda kafeste gözle görülür herhangi bir değişime neden olmadığı ve *n*-HT'nin kristal yapısında herhangi bir kayıp oluşturmadığını açıkça göstermektedir ki pik konumları ve yoğunlukları tüm desenlerde hemen hemen aynıdır.



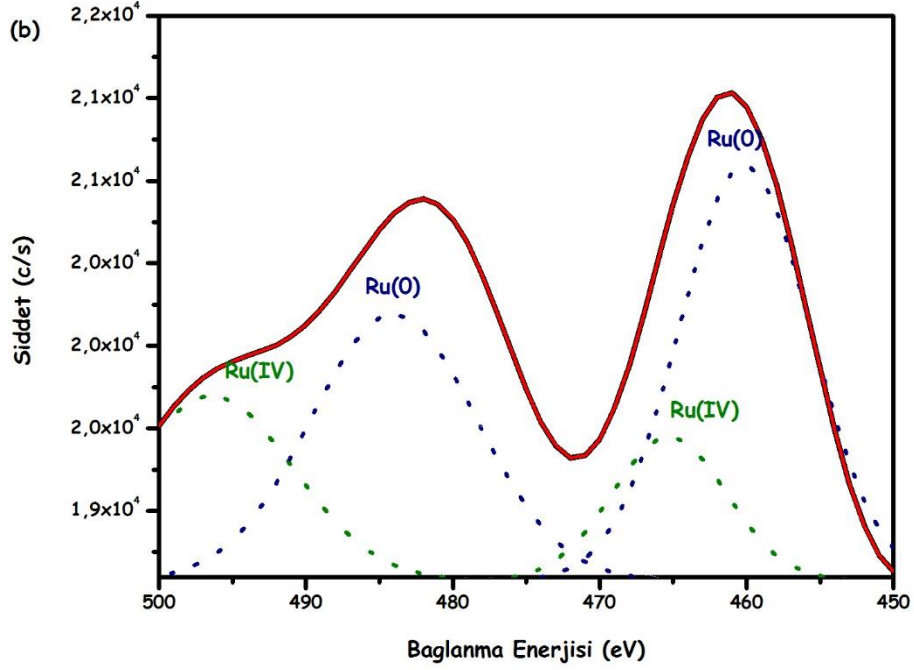
Şekil 3.1.  $2\theta = 10-70^\circ$ 'de  $n$ -HT,  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}/n$ -HT ve Ru/ $n$ -HT numunelerinin P-XRD desenleri.

Ru/ $n$ -HT nanokatalizöründe bulunan Ru'nun kimyasal çevre ve oksidasyon durumunu saptamak için Ru 3p çekirdek seviyesinde XPS ölçümleri yaptık ve inceledik. Şekil 3.2. numunedeki  $n$ -HT yapısında bulunan elementlerin (Ca, Al, Mg, O) ve Ru'un varlığını ortaya koyan Ru/ $n$ -HT'nin XPS desenlerini göstermektedir. Ru 3p bölgesi için HR-XPS spektrumu Şekil 3.3.'de gösterilmiş ve Ru 3p bölgesi için XPS spektrumunun çözümlenmesinin, Ru(0)  $3p_{3/2}$ 'ye ve  $3p_{1/2}$ 'ye kolaylıkla tahsis edilebilen 459.9 ve 483.9 eV'de ayırıcı zirveleri vermektedir. Nanohidrotalsit destekli Ru(0) nanoparçacıklarının metalik Ru'a göre bağlanma enerjileri, hem kuantum boyutu etkisi hem de hidrotalsit çerçevesinin kendine özgü elektronik özelliklerine dayandırıldığında daha yüksek değerlere doğru  $\sim 1$  eV kaydırılır. Ru(0) nanoparçacıklarının  $n$ -HT çerçeve oksijeni ile etkileşimiyle yüzey metalinde pozitif bir yük oluşturması beklenir; Bu Ru(0) nanoparçacıklarının bağlanma enerjilerini arttıracaktır. Katı metal oksitler üzerinde desteklenen çeşitli metal(0) nanoparçacıklar için de benzer bir etki gözlemlenmiştir. 465.3 ve 496.2 eV'da gözlenen doruk noktaları, sırasıyla Ru(IV)  $3p_{3/2}$  ve Ru (IV)

$3p_{1/2}$ 'ye atfedilebilir ve  $\text{RuO}_2$  varlığını ortaya çıkarır;  $\text{RuO}_2$ , XPS analizi sırasında  $\text{Ru}(0)$  nanoparçacıklarının yüzey oksidasyonundan kaynaklanabilir.

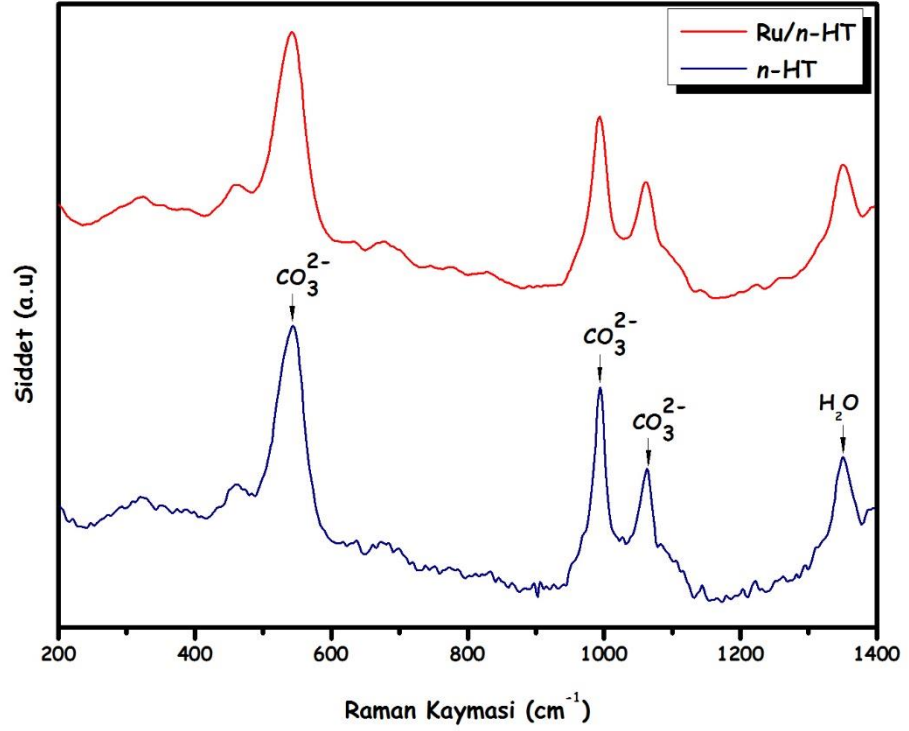


Şekil 3.2. Ru/n-HT katalizörünün XPS spektrumu.



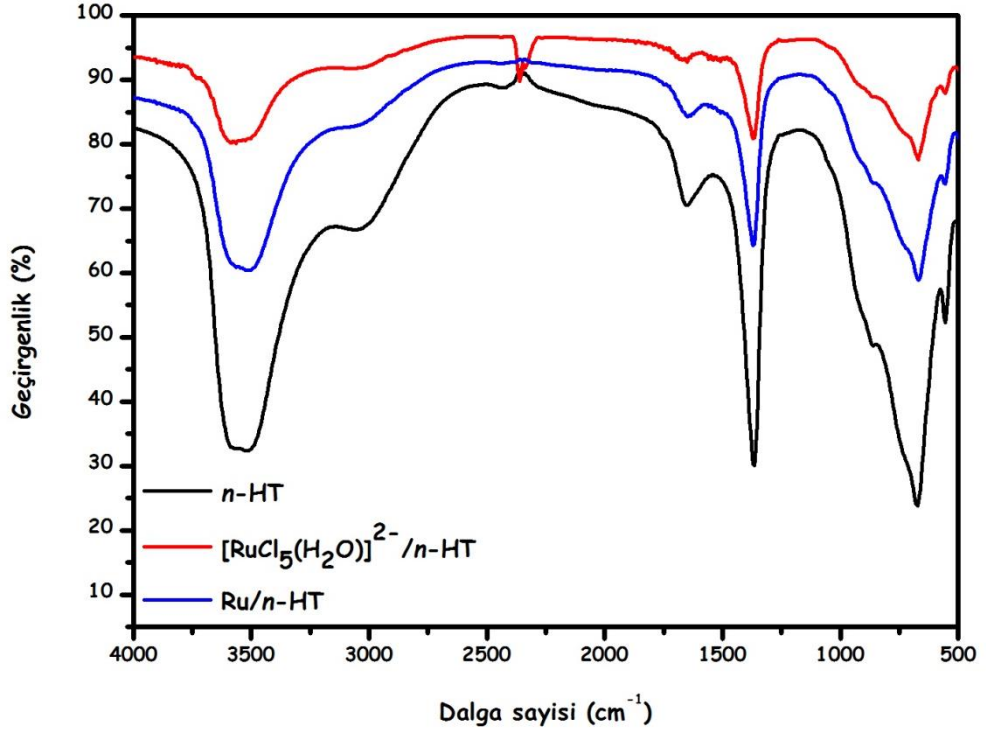
Şekil 3.3. Ru/n-HT katalizörünün Ru 3p bölgesi için HR-XPS spektrumu.

XPS analizine ek olarak RuO<sub>2</sub>'nin XPS analizi sırasında veya Ru/*n*-HT'nin hazırlanması sırasında gerçekten oluşup oluşmadığını kontrol etmek için Ru/*n*-HT ve *n*-HT numuneleri üzerinde Raman analizi yaptık. Şekil 3.4. Ru/*n*-HT ve *n*-HT örneklerinin Raman spektrumlarını vermektedir ve bu değerler 542 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> için n<sub>1</sub>), 994 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> için n<sub>2</sub>), 1066 cm<sup>-1</sup> (n<sub>3</sub> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> için) ve 1350 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O için n<sub>4</sub>) olarak hesaplandı. *n*-HT destek malzemesi ile aynı olduğu tespit edilen Ru/*n*-HT katalizörünün Raman spektrumunda 400-1200 cm<sup>-1</sup> aralığında RuO<sub>2</sub>'nin Raman zirvelerinin eksik olduğu gözlemlendi ve bu sonuç onaylandı. XPS ile RuO<sub>2</sub>'nin saptanmasının, XPS analizi sırasında Ru(0) nanoparçacıklarının yüzey oksidasyonundan kaynaklandığını gösterdi. Raman spektrumuna ek olarak, Ru/*n*-HT'nin FT-IR spektrumunun *n*-HT ile aynı olduğu bulunmuştur.



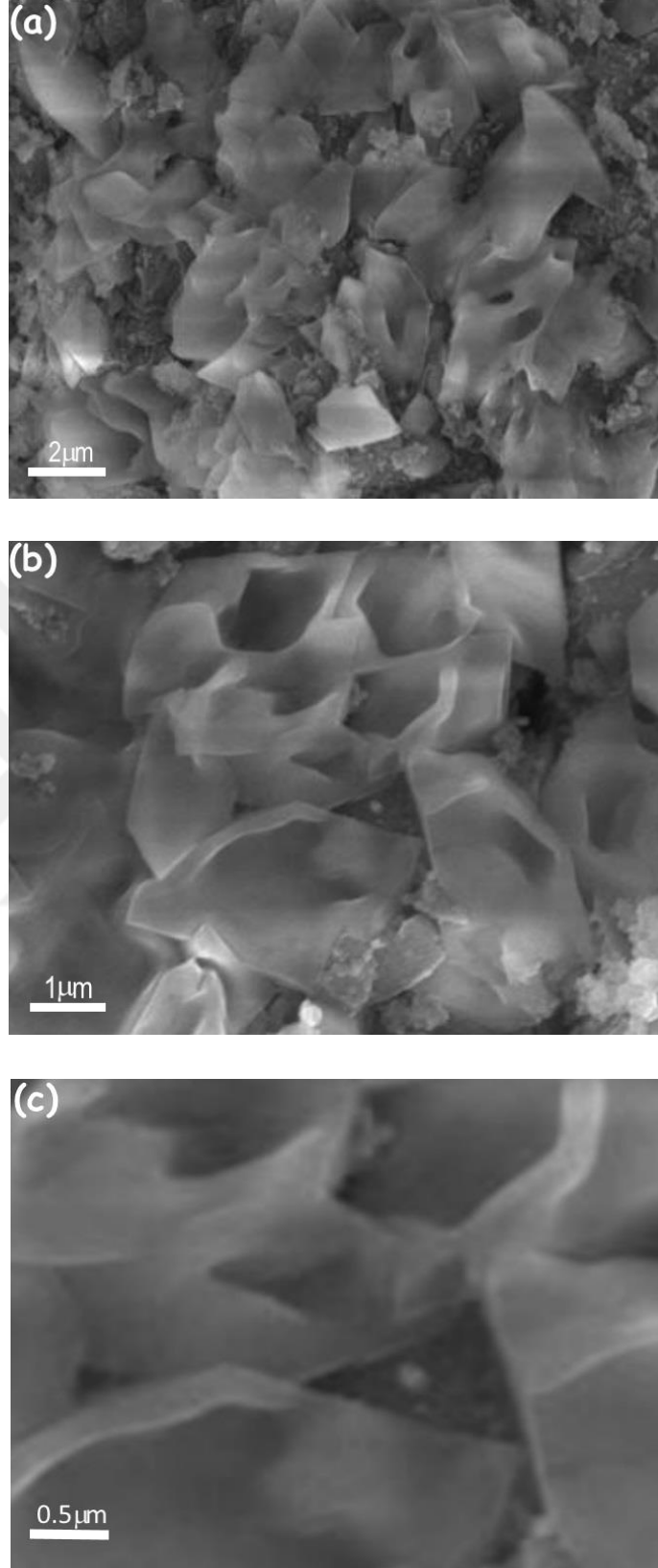
Şekil 3.4. 200-1400 cm<sup>-1</sup> Raman kayması aralığında *n*-HT ve Ru/*n*-HT numunelerine ait Raman spektrumları.





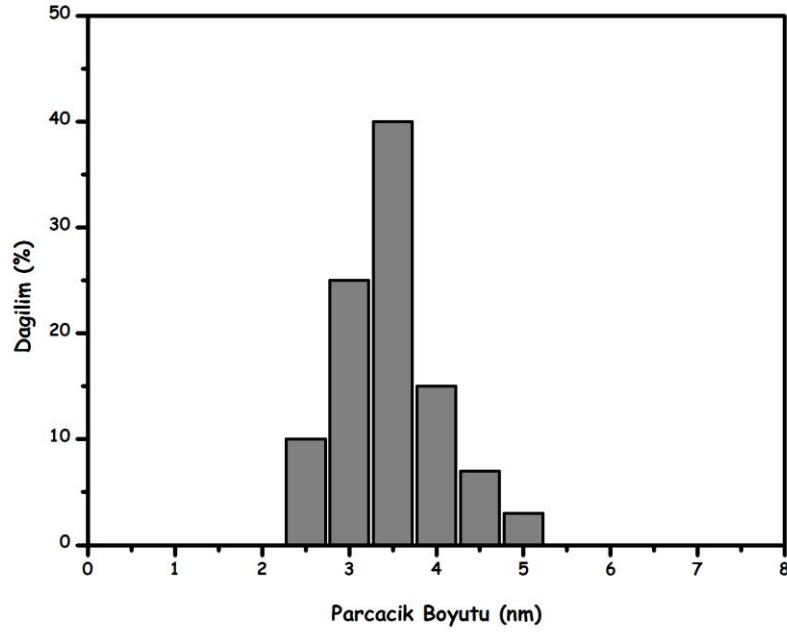
Şekil 3.5. *n*-HT,  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}/n\text{-HT}$ , Ru/*n*-HT numunelerine ait 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FT-IR spektrumları.

Ru/*n*-HT katalizörü ile elde edilen Ru(0) nanoparçacıklarının morfolojisi, yapısı, bileşimi ve boyutu, SEM, BFTEM, HRTEM ve TEM-EDX analizleri kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.6.'da, farklı boyutlar halinde Ru/*n*-HT katalizörünün SEM görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntüleri, *n*-HT destek malzemesinin nanokristal yapısını göstermekte ve *n*-HT nano kristalinin yüzeyinde gözlemlenebilir boyutta oluşan bir yığınlaşmış Ru nanoparçacıklarının bulunmadığını göstermektedir.



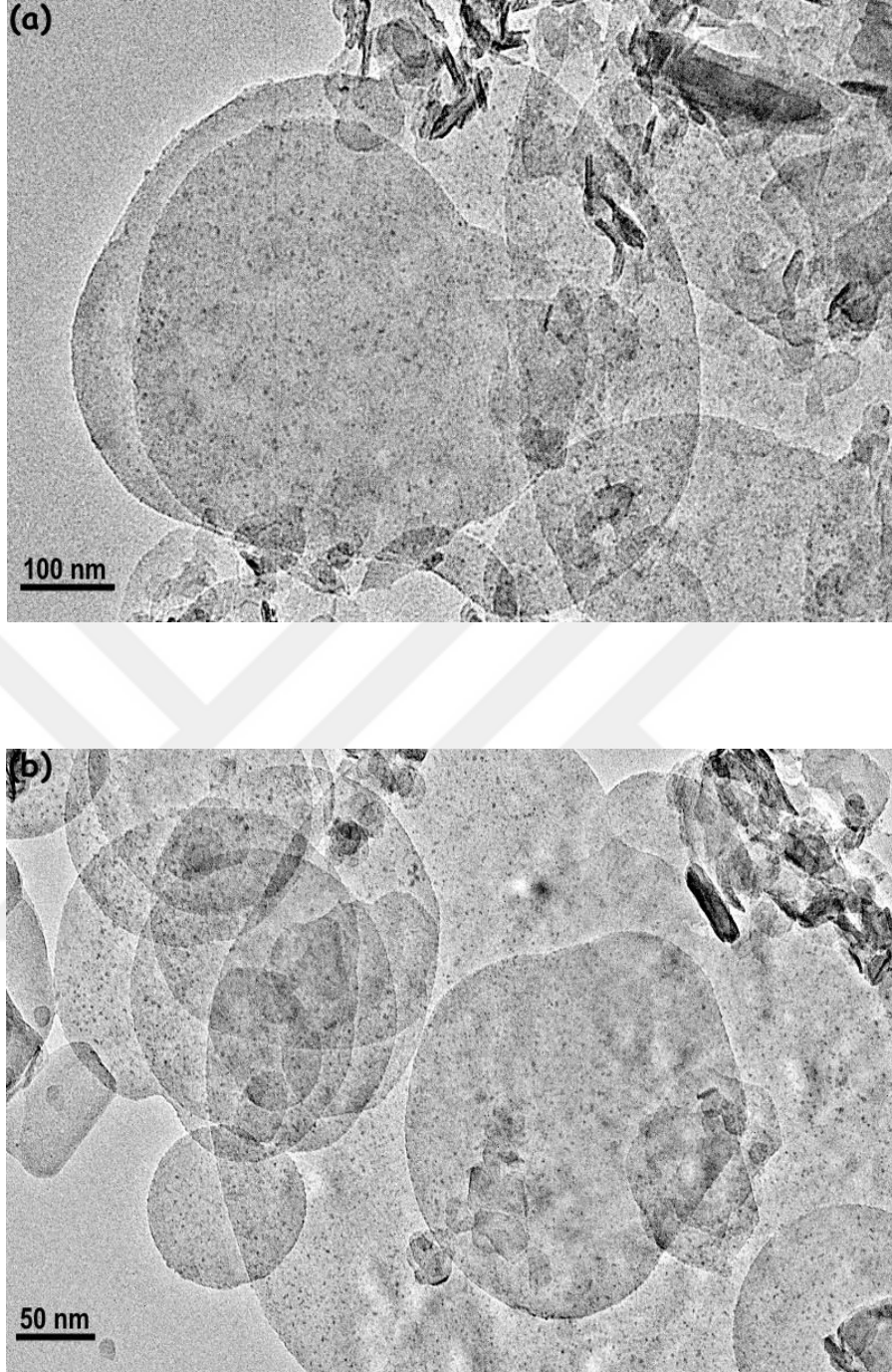
Şekil 3.6. (a), (b) ve (c) Ru/n-HT numunesinin farklı ölçeklerdeki SEM görüntüleri.

Ru/*n*-HT nanokatalizörünün BFTEM görüntüleri, Şekil 3.8.'de verilmiştir ki, *n*-HT yüzeyinde iyi dağılmış Ru(0) nanoparçacıklarının var olduğunu ortaya koymuştur. Bu BFTEM görüntüleri ayrıca, elde edilen Ru(0) nanoparçacıklarının *n*-HT desteğinin yüzeyi üzerinde yığılmadığını veya tıkanmadığını gösterdi. Burada ortalama parçacık büyüklüğü temassız parçacıklar için parçacık boyutu analizi sonucunda yaklaşık olarak  $3.2 \pm 0.9$  nm olarak bulundu.

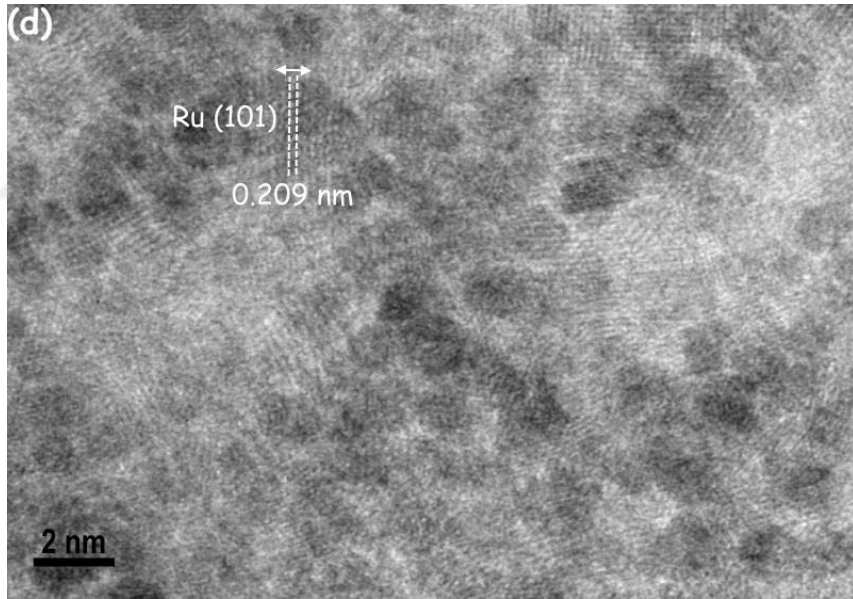
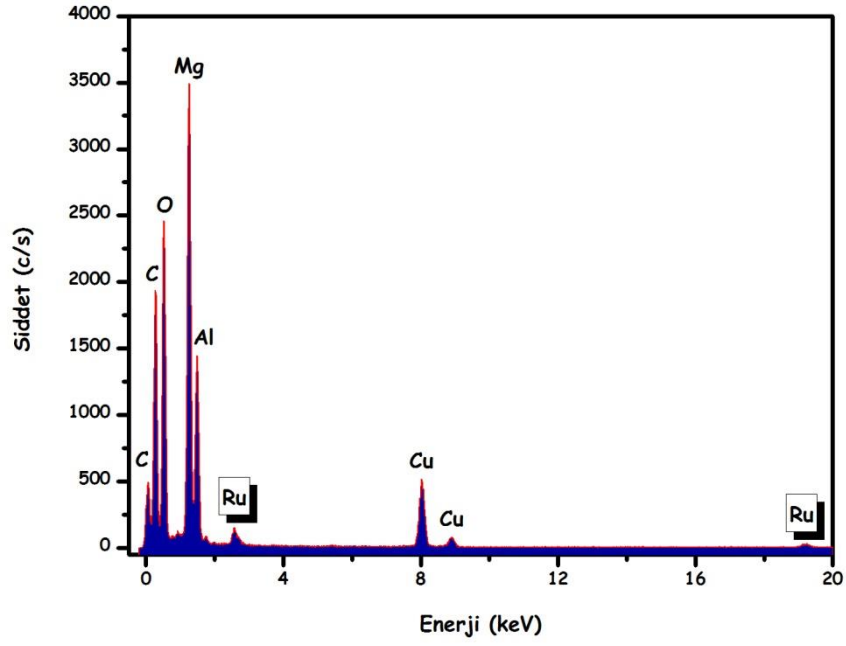


Şekil 3.7. Ru/*n*-HT katalizörünün parçacık boyutu histogramı (ağırlıkça % 1.2 Ru yüklemesi).

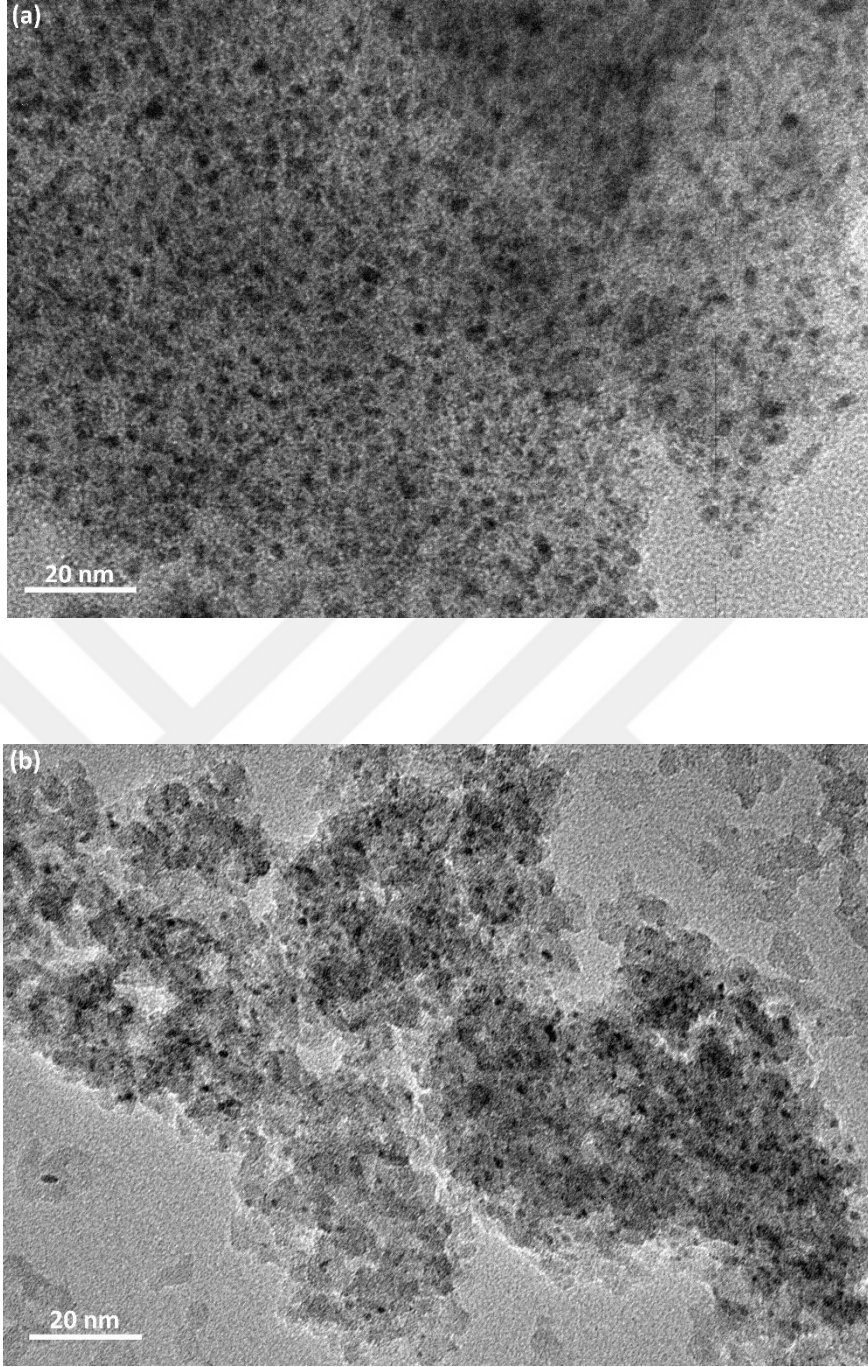
Birçok farklı alanda BFTEM gözlemi sırasında TEM-EDX analizi (Şekil 3.10.(c)) 2.9 ve 19.7 keV'de Ru'un  $L_{\alpha 1}$  ve  $L_{\beta 1}$  çizgileri tarafından değerlendirilen Ru varlığını doğrulamaktadır ve bunun yanı sıra BFTEM ızgarasından Mg, Al, O ve Cu destek malzemesi elemanlarının varlığı da doğrulanmaktadır. Ru/*n*-HT numunesindeki Ru(0) nanoparçacıklarının kristalliği HRTEM incelemesi ile analiz edildi. Şekil 3.10(d)'de Ru/*n*-HT nanokatalizörünün HRTEM görüntüsünü göstermektedir ve bu görüntü incelendiğinde, Ru(0) nanoparçacıklarının yüksek derecede kristal özelliğini ortaya koymaktadır. Burada iki saçak aralığı 0.209 nm olarak ölçüldü (Ru (101) yüzeyi için).



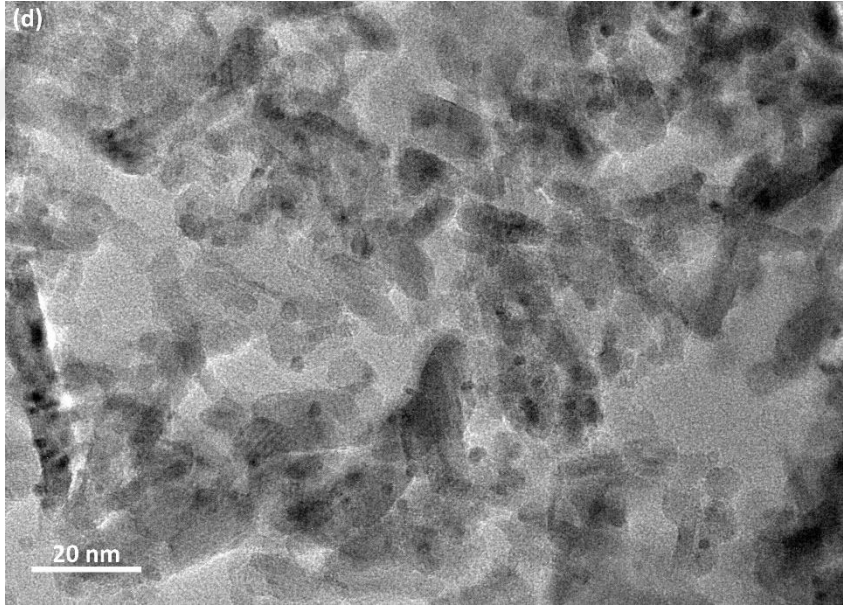
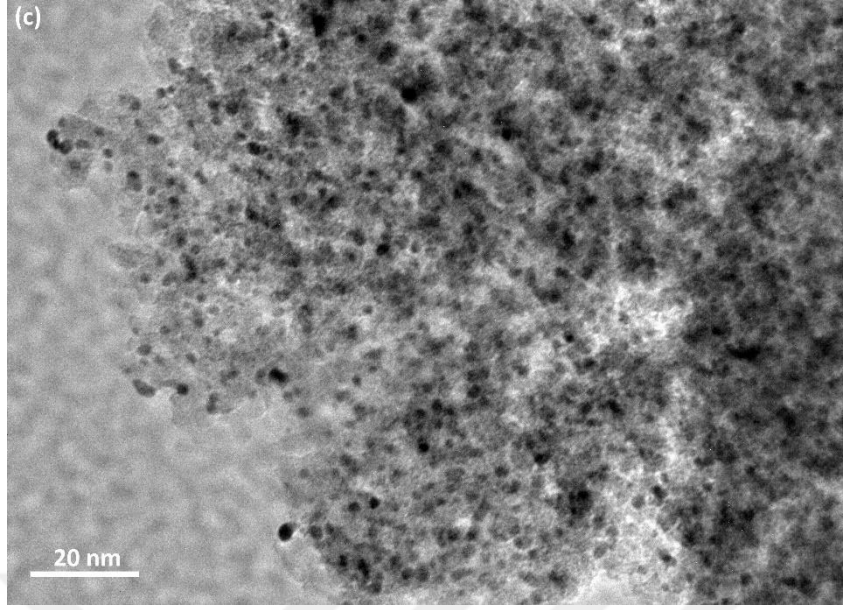
Şekil 3.8. (a) ve (b) Ru/*n*-HT numunesinin farklı ölçeklerdeki BFTEM görüntüleri. (c) Ru/*n*-HT'nin TEM-EDX spektrumu, (d) Ru/*n*-HT'nin 2 nm ölçekli HRTEM görüntüsü.



Şekil 3.8. (a) ve (b) Ru/*n*-HT numunesinin farklı ölçeklerdeki BFTEM görüntüleri. (c) Ru/*n*-HT'nin TEM-EDX spektrumu, (d) Ru/*n*-HT'nin 2 nm ölçekli HRTEM görüntüsü (devam).



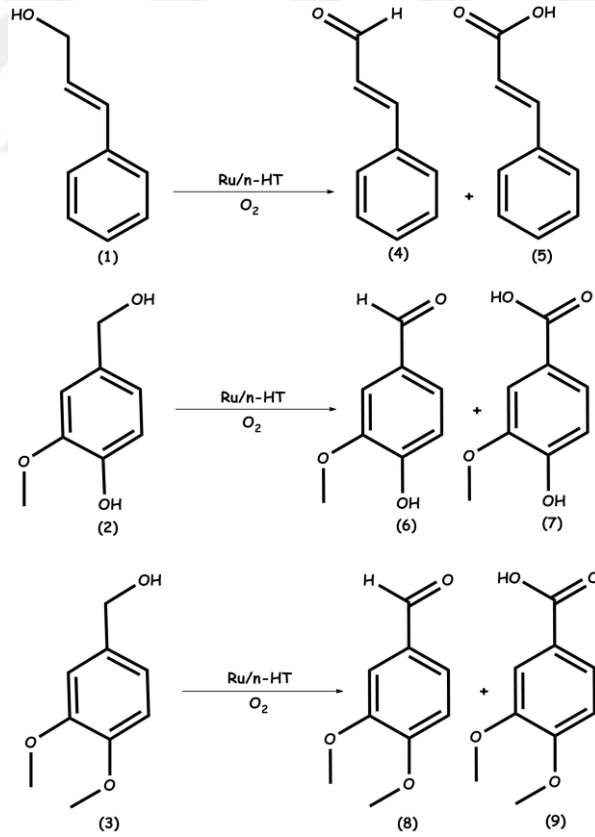
Şekil 3.9. (a) Ru/C, (b) Ru/SiO<sub>2</sub>, (c) Ru/n-HT ve (d) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinin 20 nm ölçekli BFTEM görüntüleri.



Şekil 3.9. (a) Ru/C, (b) Ru/SiO<sub>2</sub>, (c) Ru/n-HT ve (d) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinin 20 nm ölçekli BFTEM görüntüleri (devam).

### 3.1.Kontrol çalışmaları

Ru/*n*-HT nanokatalizörünün aktivite, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik açısından katalitik performansı lignin model bileşiklerinin aerobik oksidasyonunda test edildi. Bunlar; sinnamil alkol (1), vanilil alkol (2) ve veratril alkol (3) (Şekil 3.10.). Başlangıçta, kontrol deneyleri herhangi bir katalitik materyal yokluğunda veratril alkolün tolüen içindeki aerobik oksidasyonu için 353 K'de 3 bar ilk O<sub>2</sub> basıncı altında gerçekleştirildi. Beklenildiği gibi, Ru/*n*-HT nanokatalizörünü kullanmadan veratril alkolün aerobik oksidasyonunda veratraldehidin verim zayıflığı K<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O), RuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>/*n*-HT, *n*-HT ön-katalizörleri tarafından teyit edildi ve *n*-HT üzerinde desteklenen katalitik olarak aktif Ru(0) nanoparçacıklarının yokluğunda gerçekleşmediğini gösterdi. Ru/*n*-HT varlığında (ağırlıkça % 1,2 Ru yüklemesiyle) bir saat sonunda yüksek seçicilikte (% 99) veratril alkolün veratraldehide dönüşümü gözlemlendi.



Şekil 3.10. sinnamil alkol (1), vanilil alkol (2) ve veratril alkollerin (3) Ru/*n*-HT nanokatalizörü ile aerobik oksidasyonu (3 bar O<sub>2</sub> basıncı altında tolüen içinde).



### 3.2. Optimize tepkime koşulları

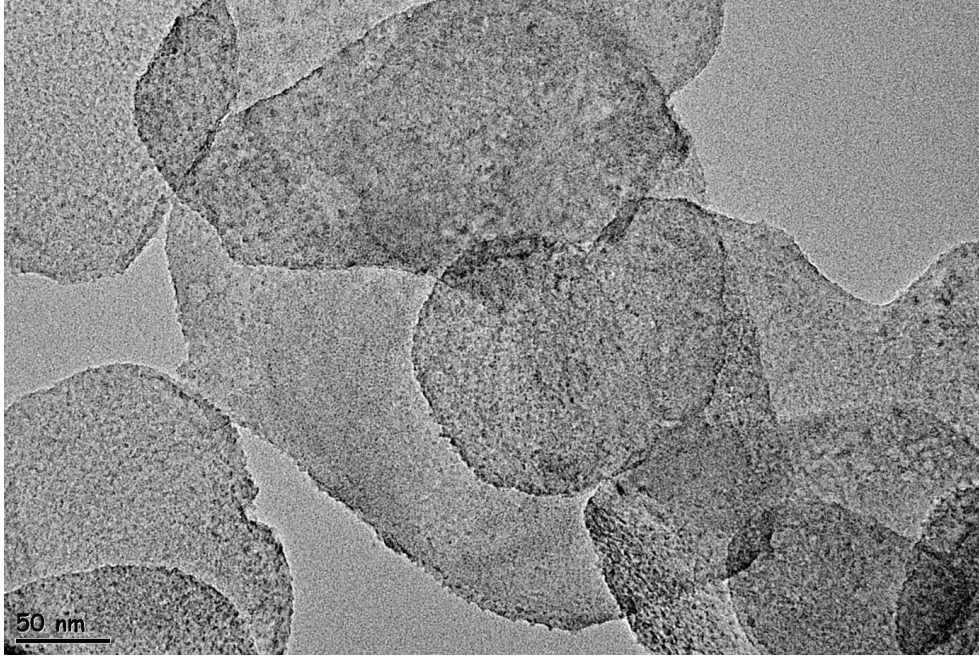
Ru/*n*-HT nanokatalizörünün katalitik aktivitesi üzerindeki Ru yükünün etkisini belirlemek için, veratril alkolün aerobik oksidasyonunda, ağırlıkça % 0.4 - 4.1 aralığında farklı Ru miktarına sahip Ru/*n*-HT nanokatalizörü kullanılarak gerçekleştirildi. Dönüşüm ve seçicilik açısından farklı Ru yüklemeleriyle Ru/*n*-HT nanokatalizörlerinin katalitik performansı Çizelge 2.1'de belirtilmiştir (kayıtlar 5-9).

Çizelge 2.1. Veratril alkol aerobik oksidasyonu için katalizör yokluğunda dönüşüm ve seçicilik (1) ve katalizör varlığında çeşitli dönüşüm ve seçicilik değerleri (2-13).

Sıra	Katalizör	Dönüşüm (%)	Aldehit Seçicilik (%)	Asit Seçicilik (%)
1	Katalizörsüz	-	-	-
2	K <sub>2</sub> RuCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)	3	100	-
3	RuCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>2-</sup> / <i>n</i> -HT	9	100	-
4	<i>n</i> -HT	5	100	-
5	Ru/ <i>n</i> -HT (Ağırlıkça % 0.4 Ru)	68	99	1
6	Ru/ <i>n</i> -HT (Ağırlıkça % 0.9 Ru)	88	99	1
7	Ru/ <i>n</i> -HT (Ağırlıkça % 2.4 Ru)	100	99	1
8	Ru/ <i>n</i> -HT (Ağırlıkça % 4.1 Ru)	96	98	2
9	Ru/ <i>n</i> -HT (Ağırlıkça % 1.3 Ru)	90	98	2
10	Ru/ <i>n</i> -HT (Ağırlıkça % 0.4 Ru)	82	98	2
11	Ru/C (Ağırlıkça % 1.3 Ru)	22	97	3
12	Ru/SiO <sub>2</sub> (Ağırlıkça % 1.3 Ru)	27	95	5
13	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ağırlıkça % 1.3 Ru)	19	94	6

Tepkime koşulları: 1.0 mmol alkol, 10.0 mL tolüen ve 0.1 g katalizör ile 353 K'de 3 bar ilk O<sub>2</sub> basıncında deneye başlandı. Burada dönüşüm ve seçicilik değerleri, birinci saatin sonunda GC analizi ile belirlendi.

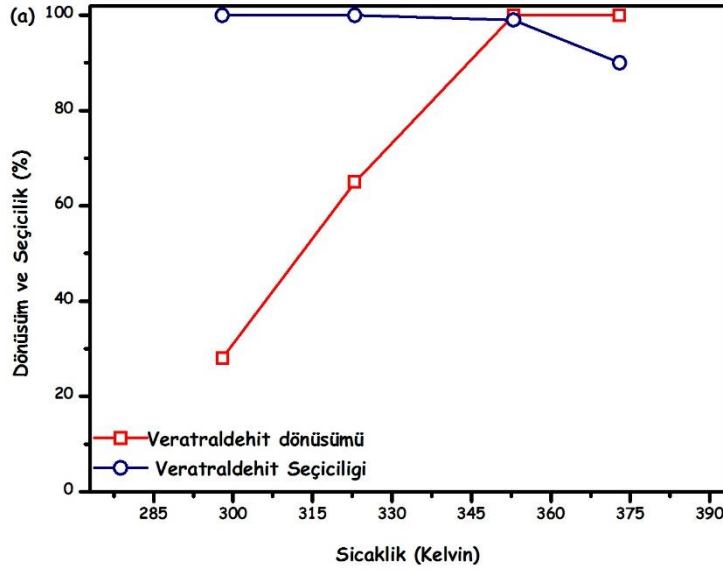
Ru yüklemesi, ağırlıkça <1.2'den aşağı düştüğünde, veratril alkol dönüşümü, seçiciliği hemen hemen aynı oranda azaldı. Bununla birlikte, Ru yüklenmesinde (>% 1.2) bir artış ile nanokatalizör neredeyse benzer veratril alkol dönüşümünü göstermiştir, ancak veratraldehit seçiciliği azalmıştır. Bu deneylerin sonuçlarına göre, en iyi katalitik performans Ru/*n*-HT nanokatalizörü ile % 1.2 (ağırlıkça) Ru yüklemesiyle elde edildi. Katalitik performanstaki değişikliğin, *n*-HT çerçevesindeki katalitik olarak aktif alanların erişilebilirliği ve Ru(0) nanoparçacıklarının aktif alanlarının sayısı (boyut) tarafından yönlendirildiğini düşünüyoruz. Düşük Ru yüklemelerinde, elde edilen Ru(0) nanoparçacıklarının alt tabaka tarafından daha az erişilebilir olduğuna inanılmaktadır. Yüksek Ru yüklemeleri (ağırlıkça >% 1.2) olan Ru/*n*-HT nanokatalizörlerin düşük seçiciliği büyük olasılıkla *n*-HT desteğinde daha büyük boyutlu Ru(0) nanoparçacıklarının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Gerçekten, Ru/*n*-HT örneğinden destek malzemesi yüzeyine ağırlıkça % 4.1 oranında Ru yüklemesinden alınan bilgilendirici bir BFTEM görüntüsü, *n*-HT yüzeyinde kümelenmiş büyük boyutlu Ru(0) nanoparçacıklarının oluşumunu göstermektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm katalitik tepkimeler için, ağırlıkça % 1.2 Ru içeren Ru/*n*-HT örnekleri kullanılmıştır.



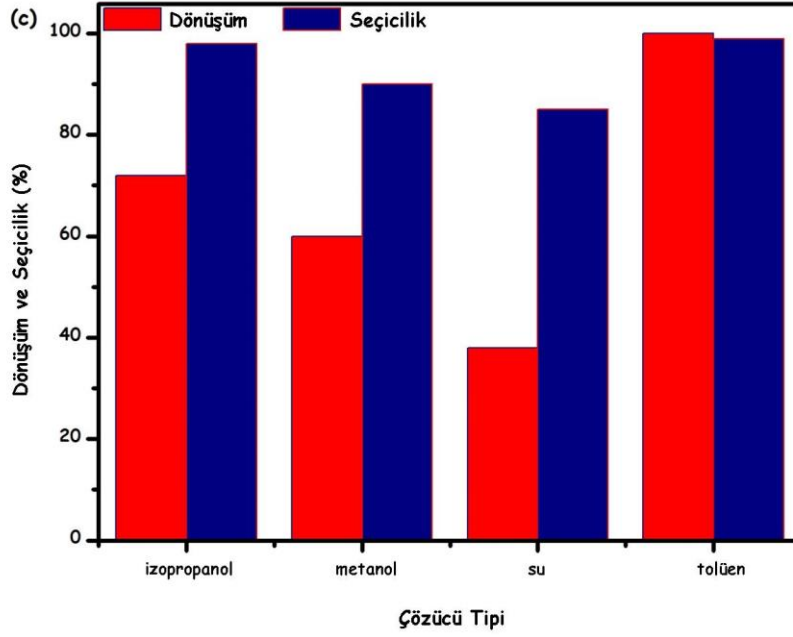
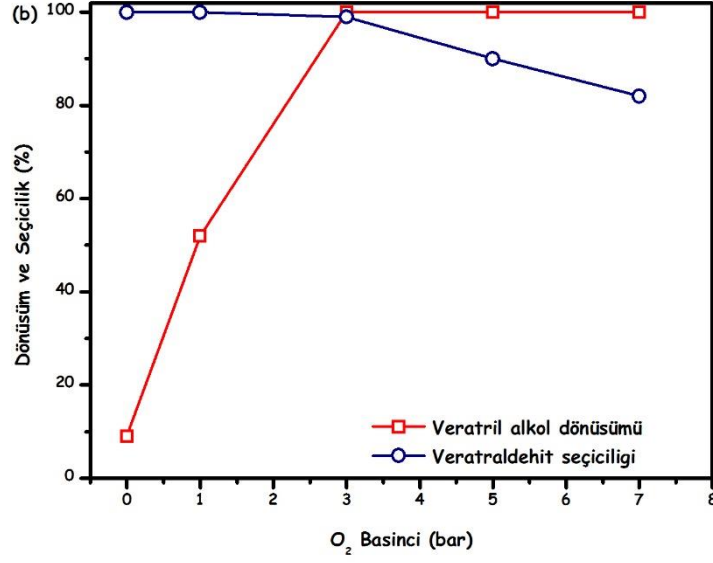
Şekil 3.11. Ru/*n*-HT katalizörünün 50 nm ölçekli BFTEM görüntüsü (ağırlıkça % 4.1 Ru yüklemesi).

Daha sonra, tepkime koşullarını optimize etmek için, tepkime sıcaklığı, kısmi O<sub>2</sub> basıncı ve çözücünün farklılaştığı farklı tepkime koşullarında veratril alkolün Ru/*n*-HT ile katalize edilmiş aerobik oksidasyonunu gerçekleştirdik. İlk olarak, veratril alkolün Ru/*n*-HT nanokatalizörü varlığında aerobik oksidasyonu tolüen içerisinde farklı sıcaklıklarda (298, 323, 353 ve 373 K) ve başlangıçta 3 bar O<sub>2</sub> basıncının altında yürütülmüştür. Şekil 3.12(a), 298-373 K sıcaklık aralığında Ru/*n*-HT nanokatalizörü üzerindeki veratril alkol aerobik oksidasyonu tepkime sıcaklığının etkisini göstermektedir. Veratril alkol dönüşümünün oda sıcaklığında nispeten düşük olduğunu, ancak sıcaklık ile önemli ölçüde arttığını ve 353 K sıcaklıkta ~% 100 dönüşüm sağladığını grafikte görülebilir. Tersine, veratraldehit oluşumuna ilişkin seçicilik, sıcaklıktan pek fazla etkilenmediği ve yaklaşık olarak 353 K'de % 99'da kaldığı, ancak bu sıcaklıktan daha ileri bir sıcaklık artışı veratraldehit seçiciliğinde azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle, tepkime sıcaklığının, veratril alkolün Ru/*n*-HT ile katalize edilmiş aerobik oksidasyonunun seçiciliğinin yanı sıra dönüşümünde de önemli bir rol oynadığına ve 353 K'de optimum sıcaklıkta olduğuna dikkat etmek gerekir. Başlangıçtaki O<sub>2</sub> basıncına bağlı olarak alkol dönüşümünün ve aldehit oluşumunda seçiciliğinin değişimini anlamak için, farklı başlangıç O<sub>2</sub> basıncı (0, 1, 3, 5 ve 7 bar O<sub>2</sub>) ile başlayarak tolüen içerisinde veratril alkolün Ru/*n*-HT ile katalize edilmiş aerobik oksidasyonunu, 353 K'de gerçekleştirdik. Farklı O<sub>2</sub> basınçlarında veratril alkol dönüşüm ve veratraldehit oluşum seçiciliği Şekil 3.12(b) 'de verilmiştir. O<sub>2</sub> basıncının yokluğunda önemsiz veratril alkol dönüşümünün gözlemlenmesi sonucunda katalitik aktivitenin iyileştirilmesi için O<sub>2</sub> ortamının gerekliliğini göstermektedir. Veratril alkolün dönüşümü başlangıçtaki O<sub>2</sub> basıncının artması ile kademeli olarak artmış ve 3 bar O<sub>2</sub> basıncına kadar veratraldehit oluşumunda seçicilikte gözle görülür bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak başlangıçtaki O<sub>2</sub> basıncında daha fazla artış, veratraldehit oluşumunda seçiciliğini azaltmıştır; bu da verimin aşırı oksidasyonuna yorumlanabilir (veratraldehitten veratrik aside) ve yüksek konsantrasyonda O<sub>2</sub>'nin mevcudiyetiyle açık bir şekilde bellidir. Veratril alkolün optimum koşullar altında (353 K ve 3 bar başlangıçtaki O<sub>2</sub> basıncı altında) Ru/*n*-HT ile katalize edilmiş aerobik oksidasyonunda çözücünün rolü, çeşitli solventlerde (metanol, tolüen, su ve izopropanol) bu katalitik dönüşümü gerçekleştirerek araştırıldı.

Bu deneylerden elde edilen dönüşüm ve seçicilik açısından sonuçlar Şekil 3.12(c) 'de gösterilmiştir. Çözücünün doğasının hem Ru/n-HT dispersiyonuna hem de alt katmanın çözünürlüğüne bağlı olarak veratril alkolün Ru/n-HT ile katalize edilmiş aerobik oksidasyonu için hem aktivite hem de seçicilikte kayda değer bir rol oynadığı görülebilir. Örneğin, veratril alkol ve veratraldehit oluşum seçiciliğinde en yüksek dönüşüm, Ru/n-HT'nin yüksek dağılımına bağlı olarak tolüen gibi polar olmayan ortamın varlığında gözlemlenirken, polar çözücülerde daha düşük dönüşümler ve seçicilik dikkati çekti. Su (% 38) gibi anorganik polar çözücülerle karşılaştırıldığında, veratril alkol dönüşümlerinin metanol (% 60) ve izopropanol (% 72) gibi kutupsal organik çözücülerde fark ettiğine dikkat edilmelidir. Ru/n-HT'nin düşük dağılımı ve veratril alkolün suda düşük çözünürlüğü, Ru/n-HT üzerindeki substratın adsorpsiyonu ihtimalini azaltır ve böylelikle veratril alkolün dönüşümünü azaltır. Öte yandan, Ru/n-HT'nin tolüen içerisinde daha yüksek dağılımı ve substratın organik polar çözücülerde suya göre daha iyi çözünürlüğü, Ru/n-HT üzerindeki alt tabakanın adsorpsiyonunu kolaylaştırır ve Ru/n-HT'nin katalitik performansını artırır.



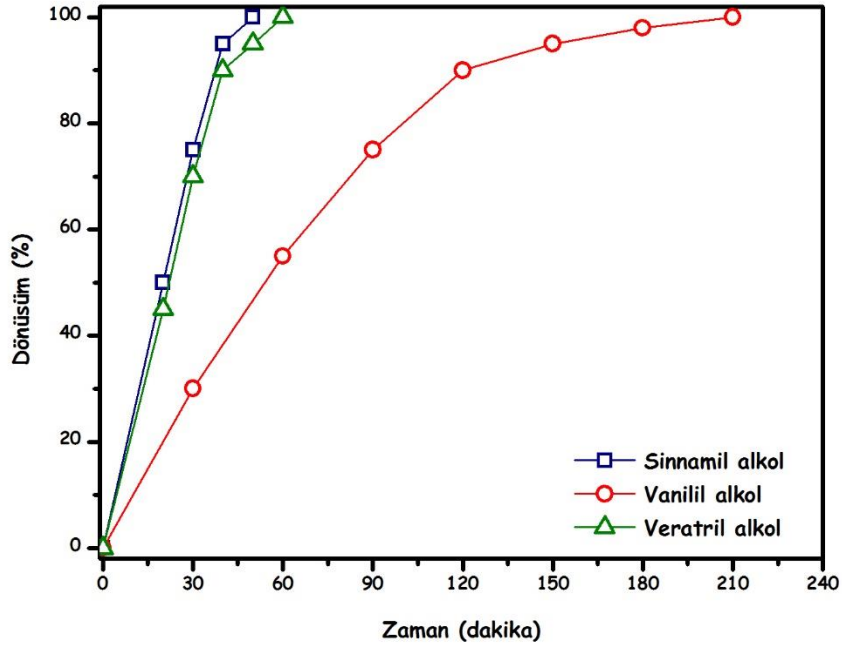
Şekil 3.12. (a) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkolün aerobik oksidasyonu için sıcaklığın dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi, (b) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkolün aerobik oksidasyonu için O<sub>2</sub> varlığının dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi, (c) 353 K'de 3 bar başlangıçtaki O<sub>2</sub> basıncı altında Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkol oksidasyonu için çözücünün dönüşümün ve seçicilik üzerindeki etkisi.



Şekil 3.12. (a) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkolün aerobik oksidasyonu için sıcaklığın dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi, (b) Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkolün aerobik oksidasyonu için O<sub>2</sub> varlığının dönüşüm ve seçicilik üzerine etkisi, (c) 353 K'de 3 bar başlangıçtaki O<sub>2</sub> basıncı altında Ru/n-HT ile katalize edilmiş veratril alkol oksidasyonu için çözücünün dönüşümün ve seçicilik üzerindeki etkisi (devamı).

### 3.3. Optimize tepkime koşulları altında sinnamil vanilil ve veratril alkollerin Ru/n-HT nanokatalizörü eşliğinde aerobik oksidasyonu

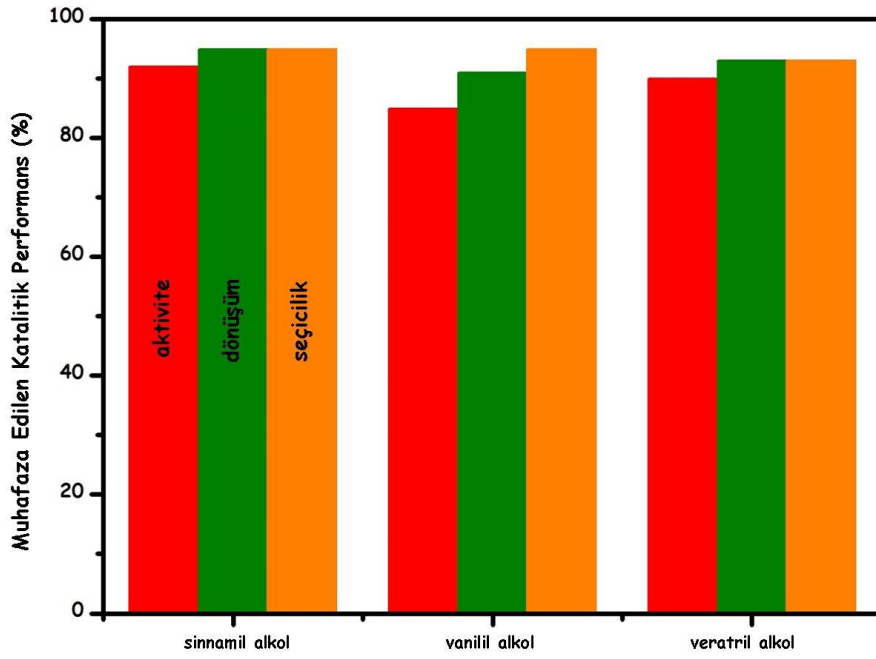
Optimize edilmiş tepkime koşulları altında, sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda sinnamaldehit, vanilin ve veratraldehit'e dönüşümünde Ru/n-HT'nin katalitik aktivitesi incelenmiştir. 353 K'de 3 bar ilk O<sub>2</sub> basıncında tolüen içerisinde; Şekil 3.13, sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin Ru/n-HT ile katalize edilen aerobik oksidasyonunda elde edilen zamana göre dönüşüm (%) değerlerini göstermektedir. Bu optimum koşullar altında, sırasıyla sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonu için Ru/n-HT'nin sırasıyla 13.2, 5.1 ve 11.4 s<sup>-1</sup> çevrim frekans (TOF) değerleri verdiğini bulduk. Bu TOF değerleri, daha önce farklı katalizörler kullanılarak (Bi-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için (2.1 s<sup>-1</sup>), Pd/SWCNT için (0.7 s<sup>-1</sup>), MnFe<sub>1.5</sub>Ru<sub>0.35</sub>Cu<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub> için (7.9 s<sup>-1</sup>), Au/CeO<sub>2</sub> için (1.2 s<sup>-1</sup>), CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> için (3.1 s<sup>-1</sup>), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için (2.8 s<sup>-1</sup>), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için (1.8 s<sup>-1</sup>), Ru/SiO<sub>2</sub> için (1.6 s<sup>-1</sup>) ve Ru/ZIF-8 için (1.9 s<sup>-1</sup>)) aynı substratların aerobik oksidasyonunda test edilmiştir.



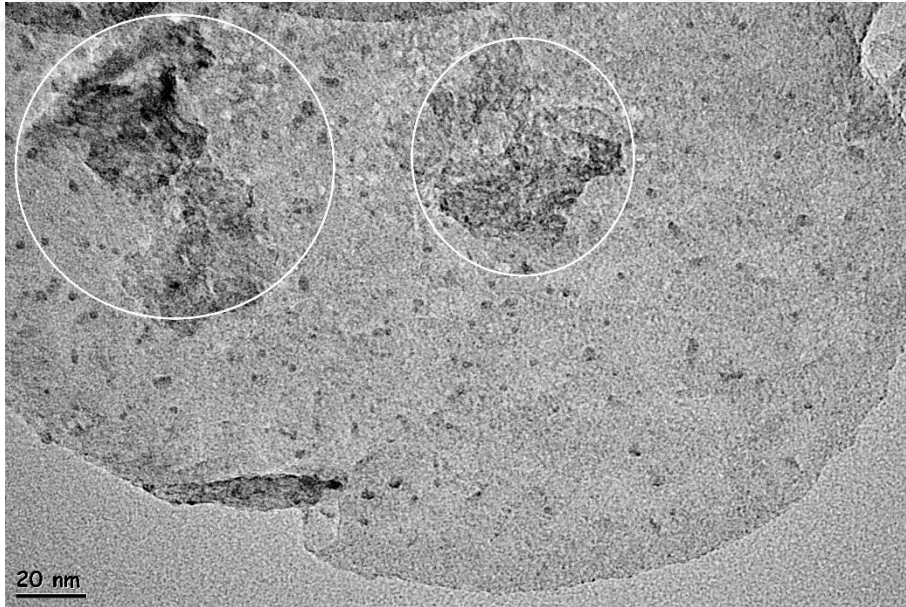
Şekil 3.13. Başlangıçta 3 bar O<sub>2</sub> basıncı altında 353 K'de tolüen içerisinde sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin (0.1 mmol) Ru/n-HT (100 mg; % 1,2 ağırlıkça Ru yüklemesi) katalizörü kullanılarak aerobik oksidasyonu (0.1 mmol) için zamana karşı dönüşüm (%) grafiği.

### 3.4. Ru/*n*-HT nanokatalizörünün sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda yeniden kullanılabilirliği

Son olarak, katalizde iki önemli nokta Ru/*n*-HT'nin izole edilebilmesi ve yeniden kullanılabilirliği, sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda test edildi. İlk çalıştırmada substratın tam oksidasyonundan sonra Ru/*n*-HT nanokatalizörü, yüksek hızlı santrifüjleme yoluyla siyah toz olarak izole edildi, su ile yıkandı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Kurutulmuş Ru/*n*-HT örneği şişelenebilir ve ortam koşullarında saklanabilir. Ayrıca Ru/*n*-HT, tolüen içerisinde üçüncü tekrar kullanımda bile başlangıç aktivitesinin minimum  $> \% 85$ 'ini ve dönüşüm ve seçiciliğin ise minimum  $> \% 90$ 'ını korumuştur. Sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda halen aktif bir nanokatalizör olarak görev yaptığı gözlemlenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri boyunca sızıntı olma ihtimali ICP-OES tarafından kontrol edildi ve süzüntü solüsyonlarında Ru bulunmadı (Ru için 24 ppb tespit sınırı ile). Ru(0) nanoparçacıklarının *n*-HT destek malzemesi içinde tutulduğu teyit edildi. Veratril alkolün aerobik oksidasyonunda Ru/*n*-HT'nin tepkime çözeltisinden çıkarılmasıyla tamamen durduğunu gösteren bir kontrol deneyi yapıldı. Üçüncü aşamada Ru/*n*-HT'nin katalitik performansında gözlemlenen az miktardaki azalma, yığılmalardan ötürü Ru(0) nanoparçacık boyutunun artmasına bağlı olarak aktif yüzey atomlarının sayısındaki azalmaya bağlanabilir. Gerçekten de, vanilil alkolün aerobik oksidasyonunda üçüncü yeniden kullanımdan sonra elde edilen Ru/*n*-HT'nin temsili bir BFTEM görüntüsü, yığılmış yüzeye bağlı Ru(0) nanoparçacık varlığını göstermektedir. Daha sonraki çalışmalarda katalitik aktivitesinde bu kadar hafif bir düşüş gözlemlense bile bu deney, Ru/*n*-HT'nin sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonu için izole edilebilir ve tekrar kullanılabilir bir nanokatalizör olduğunu gösterir.



Şekil 3.14. Sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda 3.tekrar kullanımda Ru/n-HT'nin (ağırlıkça % 1.2 Ru yüklemesi) yeniden kullanılabilirlik performansı.



Şekil 3.15. Vanilil alkolün aerobik oksidasyonunda üçüncü yeniden kullanımdan sonra Ru/n-HT nanokatalizörünün BFTEM görüntüsü.



## TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmanın ana bulguları, bulgularımızın sonuçları veya öngörülerini aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Ru/n-HT nanokatalizörü, ilk defa kolay iki adımlı bir prosedür kullanılarak hazırlanmıştır. ICP-OES, P-XRD, XPS, FT-IR, Raman, BFTEM, HRTEM ve TEM/EDX teknikleriyle karakterizasyonu sonucunda, n-HT yüzeyinde ortalama çapı  $3.2 \pm 0.9$  nm olan iyi dağılmış Ru(0) nanoparçacıklarının oluştuğunu ortaya koymuştur.
- Ru/n-HT nanokatalizörü, hafif reaksiyon koşullarında (353 K'de ve başlangıçtaki 3 bar O<sub>2</sub> basıncının altında) tolüen içerisinde sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonunda olağanüstü katalitik aktivite ve seçicilik göstermiştir.
- Optimize edilmiş tepkime koşulları altında, Ru/n-HT nanokatalizörü, daha önce bildirilen katalizörlerin çoğundan daha yüksek olarak sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonu için sırasıyla 13.2, 5.1 ve 11.4 s<sup>-1</sup> çevrim frekans (TOF) değerleri hesaplanmıştır.
- Daha da önemlisi, Ru/n-HT'nin sızdırma ve sinterleşmeye karşı oldukça kararlı olduğu ve bu da sinnamil, vanilil ve veratril alkollerin aerobik oksidasyonu için tekrar kullanılabilir nanokatalizör olduğunu göstermiştir.
- Beklenildiği gibi, şişelenmiş ve tekrar kullanılan Ru/n-HT nanokatalizörü, üçüncü katalitik yeniden kullanımda bile >% 90 dönüşüm ve seçicilik sağlayarak başlangıç katalitik aktivitesinin >% 85'ini korumuştur.

## KAYNAKLAR

- Adam, W., Hermann, W. A., Saha-Moller, C. H., Scimadzu, M., 1995. Oxidation of methoxybenzenes to p-benzoquinones catalyzed by methyltrioxorhenium(VII). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **97** (1): 15-20.
- Adler, E., 1997. Lignin chemistry—past, present and future. *Wood Science Technology*, **11** (3):169-218.
- Anonim, 2017a. Avrupa Parlamentosu ve Konsey, 2009/28 / EC sayılı Yönerge, 2009. Avrupa Birliğinin biyokütle ile ilgili gelecek kuralları [www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/2010-75-ec%20direktif.doc](http://www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/2010-75-ec%20direktif.doc)
- Anonim, 2017b. Biokütlenin önemi ile ilgili Avrupa Birliği Meclis Görüşmeleri. [http://europa.eu/legislation\\_summaries](http://europa.eu/legislation_summaries)
- Anonim, 2017c. Geçmişteki biorafine politikaları ve mevzuatlar, 2009. Hollanda'nın biorafine ile ilgili gelecek planları. <http://www.biorefinery.nl/background-biorefinery/policy-legislation/>.
- Arvela, P. M., Holbmom, B., Salmi, T., Murzin, D.Y., 2007. Enzymatic oxidative cyclisation reactions leading to dibenzoazocanes. *Synlett*, **13**: 1919–1922.
- Braun, J. L., Holtmann, K. M., Kadla, J. F., 2005 Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. *Carbon*, **43** (2): 385-395
- Cedeno, D., Bozzell, J.J., 2012. *Tetrahedron Letters*, **53** (19): 2380-2383.
- Cetin, N. S., Ozmen, N., 2002. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **22** (6): 477-480.
- Chakar, F. S., Raugauskas, A. J., 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Elsevier Science Ltd*, **20** (2): 131-141.
- Chatel, G., Rogers, R. D., 2014. This review discusses how ionic liquids can offer new strategies and new results in the oxidation of lignin to produce high-value chemicals. *ACS Sustainable Chemical and Engineer*, **2** (3): 322-339.

- Collinson, S. R., Thielemans, W., 2010. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. *Coordination Chemistry Reviews*, **254** (15-16): 1854-1870.
- Corma, A., Iborra, S., Velty, A., 2007. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, **107** (6): 2411–2502.
- Crestini, C., Caponi, M. C., Saladino, R., 2006. Immobilized methyltrioxo rhenium (MTO)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems for the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Biorganic and Medicinal Chemistry*, **14** (15): 5292-5302
- Crestini, C., Saladino, R., Tagliesta, P., Boschi, T., 2004. Metalloporphyrins immobilized on motmorillonite as biomimetic catalysts in the oxidation of lignin model compounds. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **208** (1-2): 195-202
- Ghiaci, M., Molaire, F., Sedaghat, M. E., Dorostkar, N., 2011. Metalloporphyrin covalently bound to silica. Preparation, characterization and catalytic activity in oxidation of ethyl benzene. *Catalysis Communications*, **11**: 694-699
- Furusawa, T., Sato, T., Saito, M., Ishiyama, Y., Sato, M., Itohi, N., Suzuki, N., 2007. The evaluation of the stability of Ni/MgO catalysts for the gasification of lignin in supercritical water. *Applied Catalysis A: General*, **327** (2): 300-310
- Haikarainen, A., Spila, J., Pietikainen, P., Paujnen, A., 2001. Synthesis and characterization of bulky salen-type complexes of Co, Cu, Fe, Mn and Ni with amphiphilic solubility properties. *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*, **7**: 991-995  
(22): 7572-7589
- Hatakeyama, H., Kosugi, R., Hatakeyama, T., J. 2008. Thermal properties of lignin-and molasses-based polyurethane foams. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, **92**: 419
- Hermanni, W. A., Fischer, R. W., Scherer, W., Rauch, M. U., 1993. Methyltrioxorhenium (VII) as Catalyst for Epoxidations: Structure of the Active Species and Mechanism of Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **32** (8): 1157-1160
- Hill, C., (2006). *Wood Modification. Chemical, Thermal, and Other Processes*. John Wiley & Sons: Chichester, U.K.

- Hwang, S., Lee, Y. W., Lee, C. H., Ahn, I. S., 2008. Manganese(III) acetate-catalyzed synthesis of polyguaiacol. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46** (18): 6009-6015
- Kleinert, M., Barth, T., 2008. Phenols from Lignin. *Chemical Engineering Technology*, **31** (5): 736-745
- Lamy, C., Belgsir, E. M., Leger, J. M., 2001. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *Journal of Applied Electrochemistry*, **31** (7): 799-809
- Lange, H., Decina, S., Crestini, C., 2013. Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. *European Polymer Journal*, **49** (6): 1151-1173
- Lu, H., Geleti, Y. V., Zhao, C., Vickers, J. W., Zhu, G., Luo, Z., 2012. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel. *Chemical Society Reviews*, **41**
- Ma, Y. S., Chang, C. N., Chiang, Y. P., Sung, H. F., Chao, A. C., 2008. Photocatalytic degradation of lignin using Pt/TiO<sub>2</sub> as the catalyst. *Chemosphere*, **71** (5): 998-1004
- Naik, S. N., Goud, N., Vaibhay, V., Rout, V., Prasant, K., Dalai, A. K., 2010. Production of first and second generation biofuels. A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14** (2): 578-597.
- Nayak P. L., 1999. Biodegradable Polymers: Opportunities and Challenges. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, **39** (3): 481-505
- Pan, K., Tian, M., Jiang, Z. H., Kjartanson, B., Chen, A., 2012. Electrochemical oxidation of lignin at lead dioxide nanoparticles photoelectrodeposited on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, **60**:147-153
- Pardini, V. L., Vargas, R. R., Vierter H., Utley J. H. P., 1992. Anodic cleavage of lignin model dimers in methanol. *Tetrahedron*, **48** (35): 7221-7228
- Perlack R. D., Wright, L. L. Turhollow A. F., Graham R. L., Stokes B. J., Erbach D. C., 2005. *Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply*. U. S. Department of Energy.
- Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Scott, D. S., 1989. Conversion of lignins to hydrocarbon fuels *Energy Fuels*, **3** (6):723-726

- Portjanska, E., Preis, S., 2007. Aqueous photocatalytic oxidation of lignin: The influence of mineral admixtures. *International Journal of Photoenergy*, **76730**.
- Ritter, S. K., 2008. Lignocellulose: A Complex Biomaterial. *Chemical and Engineering News*, **49**: 15.
- Saladino, R., Gualandi, G., Farina, A., Crestini, C., Nencioni, L., Palamara, A. T., 2008. Advances and Challenges in the Synthesis of Highly Oxidised Natural Phenols with Antiviral, Antioxidant and Cytotoxic Activities. *Current Medicinal Chemistry*, **15** (15): 1500-1519
- Saladino, R., Neri, V., Pelliccia, A. R., Caminati, R., Sadun, C., 2002. Preparation and Structural Characterization of Polymer-Supported Methylrhenium Trioxide Systems as Efficient and Selective Catalysts for the Epoxidation of Olefins. *Journal of Organic Chemistry*, **67** (4): 1323-1332
- Sakakibari, A., 1980. A structural model of softwood lignin. *Wood Science Technology*, **14** (2): 89-100
- Sales, F. G., Maranhão, L. C. A., Filho, L., Abreu, C. A. M., 2007. Experimental evaluation and continuous catalytic process for fine aldehyde production from lignin. *Chemical Engineering Science*, **62** (18-20): 5386- 5391
- Shimada, M., Habe, T., Higuchi, T., Okamoto, T., Panijan, B., 1977. Biomimetic Approach to Lignin Degradation II. The Mechanism of Oxidative C—C Bond Cleavage Reactions of Lignin Model Compounds with Natural Iron (III) Porphyrin Chloride as a Heme-Enzyme Model System. *Holzforshung*, **41**: 277-285
- Sugimoto, T., Morishita, T., Matsumoto, Y., Mishitsuka, G., 2000. Effect of oxygen pressure on the oxidation of syringyl alcohol initiated by manganese(III) acetate. *Holzforshung*, **54**: 262-268.
- Tarabanko, V. E., Petukhov, D. V., Selyutin, G. E., 2004. New Mechanism for the Catalytic Oxidation of Lignin to Vanillin. *Kinetics and Catalysis*, **45** (4): 569-577
- Tien, M., Kirk, T. K., 1983. Lignin-Degrading Enzyme from the Hymenomycete *Phanerochaete chrysosporium* Burds. *Science*, **221** (4611): 661.
- Vazquez, G., Bona, C. R., Freire, S., Antonerra, G., 1999. Acetosolv pine lignin as

copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods. *Bioresource Technology*, **70** (2): 209-214

Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B. M., *Chem. Rev.*, 2010. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical reviews*, **110** (6): 3552–3599

Xu, G., Yang, J. H., Mao, H. H., Yun, Z., 2011. Pulping black liquor used directly as a green and effective source for neat oil and as an emulsifier of catalytic cracking heavy oil. *Chemical Technology Fuels Oil*, **47**: 283-291



## ÖZ GEÇMİŞ

İsmail Burak BAĞUÇ, 1992'de Bursa'da doğdu. Lisans eğitimini Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladı. 2015 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalı'nda, Anorganik Kimya bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı üniversite ve aynı bilim dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.



T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 16.01.2018..

Tez Başlığı / Konusu:

**Nanohidrotalsit Kararlı Rutenyum Nanoküpleri: Sentezi, Tanımlanması ve Lignin Model Bileşiklerinin Oksidasyon Tepkimelerindeki Katalitik Performansı**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 62 sayfalık kısmına ilişkin, 16/01/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından **Turnitin** intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinalite raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 0.00 (sıfır) dır.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinalite Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

16.01.2018  
*[İmza]*

Adı Soyadı: İsmail Burak BAĞUÇ

Öğrenci No: 149102206

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
UYGUNDUR

*[İmza]*  
Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Bölümü  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

**ENSTİTÜ ONAYI**  
UYGUNDUR

*[İmza]*  
Prof. Dr. Sema SENSÖY  
Enstitü Müdürü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)